



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

- + *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.
- + *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.
- + *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.
- + *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse <http://books.google.com>





BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
— XVII —



BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
— XVII —



ABRÉVIATIONS ADOPTÉES DANS LE TEXTE DES EXTRAITS.

Abaissement moléculaire.	ab. mol.
Acide	ac.
Densité	D ₀ .
Densité à 10°.	D ₁₀ .
Point d'ébullition.	Eb.
Point d'ébullition à la pression de 750 ^{mm}	Eb. 750.
Expérience (en tête)	Exp.
Point de fusion	F.
Insoluble	ins.
Soluble	sol.
Pouvoir rotatoire.	p. rot.
Préparation (en tête)	Prép.
Pression.	H.
Température	T.
Pour cent	0/0,
Pour mille	0/00.
Cristal, cristaux, ...	crist.
Centimètres cubes	cc.
Combinaison moléculaire.	comb. moléc.
Eau bouillante.	eau bouil.
Bain-mario.	B.-M.
Gramme.	gr.
Liquide, liqueur	liq.
Mètre	m.
Millimètre	mm.
Précipité.	ppté.
Parties	p.
Solution aqueuse.	sol. aq.
Solution alcoolique.	sol. alcool.
Valeur du pouvoir rotatoire	α_D, α_j .
Au-dessus de 100°.	> 100°.
Au-dessous de 100°.	< 100°.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPRENANT

LE PROCÈS-VERBAL DES SÉANCES, LES MÉMOIRES

PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ

L'ANALYSE DES TRAVAUX DE CHIMIE PURE ET APPLIQUÉE

PUBLIÉS EN FRANCE ET A L'ÉTRANGER

LA REVUE DES BREVETS, ETC.

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. A. BÉHAL, CH. FRIEDEL, A. GAUTIER, H. MOISSAN, A. VERNEUIL, G. WYROUSOFF

COLLABORATEURS :

MM. P. ADAM, E. BLAISE, L. BOURGEOIS, L. BOUVEAULT, BURCKER, COPAUX,
A. CORVIST, M. DELACRE, A. DESGREZ, DUTOIT, J. DUPONT,
FERNBACH, P. FREUNDLER, G. JAUBERT, HÉBERT, LAMBLING, LESPIEAU,
F. REVERDIN, O. SAINT-PIERRE, TH. SCHNEIDER, L. SIMON, A. VALEUR, VÉRES,
ED. WILLM.

Secrétaire de la Rédaction : M. A. BÉHAL.

ANNÉE 1897

TROISIÈME SÉRIE. — TOME XVII.

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain.

1897



501
S C
17
Chem
561 y

7 548

ABRÉVIATIONS ADOPTÉES POUR LES OUVRAGES EXTRAITS.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.	C. R.
Annales de Chimie et de Physique	Ann. Chim. Phys.
Journal de Pharmacie et de Chimie.	Journ. de Ph. et de Ch.
Bulletin de la Société française de minéralogie	Bull. Soc. min.
Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	R. tr. ch. P.-B.
Archives néerlandaises	Arch. néerl.
Bulletinul Societati de Stiinta.	Bull. Soc. sci.
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. . . .	D. ch. G.
Annalen der Chemie und Pharmacie	Lieb. Ann. Ch.
Monatshefte für Chemie	Mon. f. Ch.
Journal für praktische Chemie	Journ. f. prakt. Ch.
Journal de la Société physico-chimique russe	Journ. Soc. phys. chim. R.
Zeitschrift für physiologische Chemie.	Zeit. phys. Ch.
Zeitschrift für physikalische Chemie	Zeit. physik. Ch.
Zeitschrift für analytische Chemie	Zeit. anal. Ch.
Zeitschrift für anorganische Chemie.	Zeit. anorg. Ch.
Zeitschrift für angewandte Chemie	Zeit. ang. Ch.
Archiv der Pharmacie	Arch. d. Pharm.
Dinglers polytechnisches Journal.	Ding. J.
Groth's Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.	Z. f. Kr.
Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Palaeon- tologie.	N. J. f. Min.
Tschermak's mineralogische und petrographische Mit- theilungen.	Tsch. min. Mitt.
Chemische Industrie.	Chem. Ind.
Journal of chemical Society.	Chem. Soc.
Chemical News	Chem. News.
The journal of the American chem. Society.	Am. chem. Soc.
American chemical Journal.	Am. chem. Journ.
American Journal of science.	Am. J. of sc.
Society of chemical Industry.	Soc. chem. Ind.
Gazzetta chimica italiana.	Gazz. chim. ital.
Atti della reale Accademia dei Lincei.	Lincei.
La riforma chimica	Rif. chim.

LISTE DES MEMBRES
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

POUR L'ANNÉE 1907

Président :

M. IANRET



Vice-Présidents :

MM. RIBAN.
LE CHATELIER.

MM. HANRIOT.
ANDRÉ.

Secrétaires :

MM. BÉHAL.
VERNEUIL.

Vice-Secrétaires :

MM. BIGOT.
MOUREU (Ch.).

Trésorier :

M. PETIT.

Archiviste :

M. CLOËZ (Ch.).

Membres du Conseil :

MM. SCHEURER-KESTNER.
ENGEL.
ADRIAN.
JOLY.
GRIMAUX.
MAQUENNE.

MM. WYROÛBOFF.
LAUTH.
MOISSAN.
GAUTIER (A.).
BERTRAND (G.).
ÉTARD.

Membres du Conseil non résidents :

MM. RAOULT, KOLB, GUNTZ, RECOURA.

LISTE ALPHABÉTIQUE
DES
MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE PARIS.
(1896)

Siège de la Société : Rue de Rennes, 44.

(HÔTEL DE LA SOCIÉTÉ D'ENCOURAGEMENT.)

MEMBRES BIENFAITEURS (1)

Date
de
la donation.

1888.	Silva (R. D.), a légué à la Société chimique sa bibliothèque et tous ses biens.	
1894.	Rigout, docteur en médecine, a légué à la Société chimique la nue propriété d'une rente annuelle de 1200 fr.	
1890.	Les exposants de la classe 49 de l'Exposition universelle de 1889.	8,000
1880.	Solvay et C ^{ie} , manufacturiers, 34, rue du Prince-Royal, à Bruxelles (Belgique)	1,000
1894.	Solvay et C ^{ie} , à Dombasle-sur-Meurthe	10,000
1890.	Compagnie de Saint-Gobain, 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	1,000
1894.	Compagnie de Saint-Gobain, 9, rue Sainte-Cécile, à Paris.	5,000
1894.	Perret (Michel), administrateur de Saint-Gobain, à Paris.	5,000
1894.	Engel (Alfred), à Mulhouse (Alsace).	5,000
1890.	Ménier, manufacturier, député de Seine-et-Oise, 5, avenue Van-Dyck (décédé)	5,000
1894.	Ménier, à Paris.	2,000
1890.	Poirrier, sénateur, manufacturier à Saint-Denis, 105, rue Lafayette.	5,000
894.	Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de Saint-Denis	5,000
1894.	Scheurer-Kestner, sénateur, à Paris.	5,000
1894.	Fabrique de produits chimiques de Thann (Alsace). . .	2,000
1894.	Scheurer-Lauth et C ^{ie} , à Thann (Alsace).	2,000
1894.	Scheurer (Albert), à Thann, (Alsace)	1,000
1894.	Scheurer (Oscar), à Thann (Alsace)	500

(1) Chaque année la Société chimique publie, en tête de la liste de ses membres, le nom des membres bienfaiteurs.

MEMBRES DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

5

Date de la donation.		fr.
1894.	Kestner et C ^{ie} , à Giromagny (Territoire de Belfort) . . .	1,000
1894.	Fabriques de produits chimiques du Nord (Lille) . . .	3,000
1880.	Kuhlmann (Frédéric), manufacturier à Lille (Nord) (décédé). . .	1,000
1894.	Gillet et fils, à Lyon	3,000
1894.	Leire (G. de), à Paris	3,000
1894.	Adrian et C ^{ie} , à Paris	3,000
1894.	Banque de France, à Paris	2,000
1894.	Blanchisserie de Thaon (Vosges)	2,000
1894.	Chiris (Léon), sénateur, à Paris	2,000
1880.	Compagnie des chemins de fer du Midi, 54, boulevard Hausmann	2,000
	Compagnie des forges de Châtillon et de Commentry, 19, rue de La Rochefoucaud	2,000
1894.	Compagnie générale des produits chimiques du Midi, à Marseille	2,000
1894.	Coppet (de), à Nice	2,000
1894.	Établissement Malétra, à Petit-Quévilly (Seine-Inférieure). . .	2,000
1894.	Favre (Eugène), à Mulhouse (Alsace)	2,000
1894.	Fabrique de produits chimiques de Dieuze (Alsace-Lor- raine)	2,000
1894.	Klotz (Victor)	2,000
1894.	Manufacture lyonnaise de matières colorantes, à Lyon . . .	2,000
1880.	Pechiney et C ^{ie} , manufacturiers à Salindres (Gard)	1,000
1894.	Péchiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard)	2,000
1894.	Péchiney et C ^{ie} (A.-R.), à Salindres (Gard)	500
1881.	Rigaud et Chapoteau, 8, rue Vivienne	1,000
1894.	Rigaud (de la maison R. et Chap.), à Paris	2,000
1894.	Schaeffer et C ^{ie} à Pfaltz (Alsace)	2,000
1881.	Schaeffer (Gustave), manufacturier à Dornach (Alsace) . .	1,000
1894.	Schaeffer (Gustave), manufacturier, à Dornach (Alsace). .	2,000
1889.	Alvergny, 10, rue de la Sorbonne	1,000
1880.	Armet-de-Lisle, manufacturier, 18, rue Malher	1,000
1894.	Reliquat des opérations du Comité 19 de l'Exposition de Chicago	1,500
1894.	Herran, 36, avenue Henri-Martin, Paris	2,000
1894.	Blin et Blin, à Elbeuf	1,000
1880.	Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris	1,000
1894.	Chambre syndicale des produits chimiques, place des Vosges, 9, à Paris	1,000
1894.	Coignet et C ^{ie} , à Lyon	1,000
1894.	Compagnie parisienne des couleurs d'aniline, à Paris . .	1,000
1894.	Compagnie générale du gaz, à Paris	1,000
1880.	Compagnie des salins du Midi, 84, rue de la Victoire . .	1,000
1894.	Couvreux frères, à Paris	1,000
1880.	Dalsace, manufacturier, 6, rue Rougemont	1,000
1894.	Deechamps frères, à Vieux-Jeand'heurs (Meuse)	1,000
1880.	Deemasures (Camille), manufacturier, à Paris (décédé) .	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	Desmaures (Gustave), manufacturier, 8, rue du Parc-Royal, à Paris.	1,000
1894.	Desmoutis, Lemaire et C^e , à Paris.	1,000
1894.	Doix Mulaton et Woef , à Lyon.	1,000
1890.	Dollfus (Eugène), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1890.	Eichthal (A. d'), banquier, 42, rue des Mathurins.	1,000
1887.	Fontaine , 18, rue Monsieur-le-Prince, à Paris.	1,000
1894.	Fumouze , à Paris.	1,000
1894.	Garnier et C^e , à Lyon.	1,000
1890.	Gibert , de la maison Armet-de-Lisle, 18, rue Malher.	1,000
1890.	Grenet , de la maison Armet-de-Lisle, 1, rue de Courty.	1,000
1894.	Gros, Roman et C^e , à Wisserling (Alsace).	1,000
1890.	Guimet , manufacturier, à Fleurieux-sur-Saône (Rhône).	1,000
1890.	Gunsburg (baron Horace de), 7, rue de Tilsitt, Paris.	1,000
1890.	Hachette , libraire-éditeur, (décédé).	1,000
1894.	Hébré et Girault , à Paris.	1,000
1881.	Hentsch, Lutscher et C^e , banquiers, 66, rue de la Chaussée-d'Antin.	1,500
1892.	Holtzer (Marcel), 10, rue de la Faisanderie, Paris.	1,000
1894.	Koechlin frères , à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894.	Lambiotte (Georges), à Prémery (Nièvre).	1,000
1894.	Le Bel (Achille).	1,000
1894.	Levainville et C^e , à Paris.	1,000
1894.	Marchéville-Daguin et C^e , à Paris.	1,000
1890.	Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894.	Masson (G.), libraire-éditeur, 120, boulevard Saint-Germain, à Paris.	1,000
1894.	Mante, Legré et C^e , à Marseille.	1,000
1894.	Max frères , à Paris.	1,000
1894.	Mines de Bouxwiller , à Laneuveville-devant-Nancy.	1,000
1894.	Origet et Destreicher , à Paris.	1,000
1894.	Pharmacie Centrale de France , à Paris.	1,000
1894.	Périer-Lefranc , à Paris.	1,000
1895.	Petit (E.), à Paris.	1,000
1894.	Pilon frères et Buffet , à Nantes.	1,000
1887.	Poulenc frères , manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894.	Poulenc frères , manufacturiers, 92, rue Vieille-du-Temple.	1,000
1894.	Raffinerie Say , à Paris.	1,000
1894.	Renard, Corron, Bonnet et C^e , teinturiers, 8, rue Lafont, à Lyon.	1,000
1894.	Schlumberger (Théodore), à Mulhouse (Alsace).	1,000
1894.	Société anonyme de produits chimiques de Saint-Denis , à Paris.	1,000
1894.	Société anonyme des verreries et manufactures de glaces d'Aniche (Nord).	1,000
1894.	Steiner (Charles), à Ribeauvillé (Alsace).	1,000
1875.	Suilliot (H.), président de la Chambre syndicale des produits chimiques, 21, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.	1,000

Date de la donation.		fr.
1894.	Suilliot (H.), 21, rue Sainte Croix-de-la-Bretonnerie, à Paris.	1,000
1894.	Usines de produits chimiques de Hautmont (Nord). . .	1,000
1894.	Weiss Fries, à Kingersheim (Alsace).	1,000
1894.	Brasserie de Tantonville.	500
1894.	Desmarais frères, à Paris, ...	500
1894.	Deutsch (les fils de A.).	500
1894.	Fenaille et Despeaux, à Paris.	500
1894.	Grands Moulins de Corbeil.	500
1894.	Gaichard, sénateur, à Paris.	500
1894.	Lacroix et C ^{ie} (Antoine), à Trith-Saint-Léger (Nord). . .	500
1894.	Linet (P.), à Paris.	500
1894.	Marnas (J.-A.), à Thurins (Rhône).	500
1894.	Marquet, à Paris.	500
1891.	Société Lestaque, à Marseille.	500
1894.	Borax Company, à Maisons-Laffite	500
1895.	Duclos, frères, fabricants de produits chimiques, à Mar- seille.	500
1894.	Prince (Amédée), à Paris	200
1894.	Tancrède, à Paris	200
1894.	Bardot, à Paris	100
1894.	Berthier, à Paris	100
1894.	Stamm, chimiste, à Wesserling (Alsace)	100

SOUSCRIPTEURS PERPÉTUELS (1)

1873. Ador (Émile), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
 1881. André (Gustave), 22, rue du Regard, Paris.
 1883. Arata (le Dr Pedro N.), directeur de la oficina química y profesor de química à la Faculté de Médecine de Buenos-Ayres, 2261, rue Rivadavia, à Buenos-Ayres (République Argentine).
 1880. Armand, chez M. Mellier, 17, rue Séguier, Paris.
 1884. Arth (G.), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1887. Aubergier, professeur à la Faculté de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
 1880. Bardy, 9, rue Cambon, Paris.
 1883. Baubigny, 1, rue Legoff, Paris.
 1883. Beckers, à Tuttachin (Podolie) (Russie).
 1886. Béhal (A.), pharmacien en chef de l'hôpital Ricord, secrétaire général de la Société, 111, boulevard de Port-Royal.

(1) Tout membre de la Société devient souscripteur perpétuel en versant une somme de 400 francs.

Date
de
l'admission.

1886. **Bert de Lamarra**, analyste-chimiste et manufacturier, aux Barbades (Antilles anglaises).
1889. **Berthelot**, sénateur, membre de l'Institut, 3, rue Mazarine, Paris.
1886. **Bolton** (H. Carrington), Cosmos Club, Washington, D. C. (États-Unis).
1874. **Bordet** (Lucien), 181, boulevard Saint-Germain, Paris.
1868. **Boucharlat** (Gustave), agrégé à la Faculté de médecine de Paris, 108, boulevard Saint-Germain, Paris.
1879. **Bourgeois** (Léon), D^r es-sciences, répétiteur à l'École polytechnique 1, boulevard Henri IV, Paris.
1867. **Bourgoin**, directeur de la Pharmacie centrale, 47, quai de la Tour-nelle, Paris.
1858. **Caventon** (Eugène), membre de l'Académie de médecine, 11, rue des Saints-Pères, Paris.
1873. **Chandler** (C.-F.), Columbia-College, East, 49th Street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1873. **Chatin** (D^r Joannès), maître de conférences à la Faculté des sciences, 174, boulevard Saint-Germain, Paris.
1881. **Cloëz** (Charles), répétiteur à l'École polytechnique, 9, rue Guy-de-la-Brosse, Paris.
1878. **Colby** (Ch. de), School of mines, Columbia-College, East, 49th street, 4th avenue, à New-York (États-Unis).
1871. **Coppet** (de), 41, villa Irène, rue Magnan, à Nice (Alpes-Maritimes).
1880. **Delattre** (Charles), 18, rue Visconti, Paris.
1873. **Demarçay** (E.), 8 bis, boulevard de Courcelles, Paris.
1864. **Dewalque**, professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1867. **Dupré** (Anatole), sous-chef du laboratoire municipal, 36, rue d'Ulm, Paris.
1879. **Fauconnier** (Ad.), professeur agrégé de la Faculté de Médecine, 36, boulevard des Invalides, Paris.
1893. **Ferrand**, 9, rue Villorsexel, Paris.
1859. **Friedel** (Ch.), membre de l'Institut, 9, rue Michelet, Paris.
1862. **Gal** (H.), professeur à l'École polytechnique, 22, rue Gay-Lussac, Paris.
1864. **Gascard**, professeur à l'École de médecine, 14, rue Alsace-Lorraine, à Rouen.
1880. **Gayon** (O.), professeur à la Faculté des sciences, directeur de la Station agronomique, 41, rue Permentade, Bordeaux (Gironde).
1890. **Genth** (F.-A.), professeur à l'Université 705, North 40th Street, Philadelphie (États-Unis).
1884. **Gernex** (D.), maître de conférences à l'École normale supérieure, 18, rue Saint-Sulpice, Paris.
1873. **Gillet** (Fr.), manufacturier, à Izieux, par Saint-Chamond (Loire).
1879. **Girard** (Ch.), directeur du Laboratoire municipal, 7, rue du Bellay, Paris.
1883. **Godefroy** (l'abbé), ancien professeur à l'Institut Catholique.
1876. **Gorgou** (Alex.), 2, rue Duban, Paris.
1883. **Gramont** (A. de), docteur es sciences physiques, au Vignal, à Pau (Basses-Pyrénées), et 81, rue de Lille, Paris.

Doit
de
l'admission.

1877. **Grawitz** (Sam.), 19, boulevard de Nogent, à Fontenay-sous-Bois (Seine).
1876. **Grosheintz** (Henri), maison Scheurer-Rott et C^{ie}, à Thann (Alsace).
1878. **Groves** (Charles-E.), secrétaire de l'Institut chimique de Londres, 352, Kennington Road, à Londres, S. E. (Angleterre).
1879. **Guerlain** (Almé), 15, rue de la Paix, Paris.
1879. **Guerlain** (Gabriel), 19, rue Legendre, Paris.
1883. **Guerlain** (Jacques), à Bécon-les-Bruyères (Seine).
1882. **Guignet**, directeur des teintures à la manufacture des Gobelins, 42, avenue des Gobelins, Paris.
1880. **Guillaumet**, 27, quai National, à Suresnes (Seine).
1876. **Haller**, professeur à la Faculté des sciences, 7, rue de la Verrerie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1887. **Hallepeau**, 30, rue Mazarine, Paris.
1873. **Hanriot** (Maurice), membre de l'Académie de médecine, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 4, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
1882. **Henry** (Louis), professeur à l'Université de Louvain (Belgique).
1877. **Houdard**, négociant en vins, 7, avenue de la République, Paris.
1881. **Jayne**, 931, North Broad Street, à Philadelphie (États-Unis).
1859. **Jungfleisch** (Émile), professeur à l'École supérieure de pharmacie, 74, rue du Cherche-Midi, Paris.
1891. **Knieder** (X.), administrateur délégué des établissements Malétra, Petit-Quevilly (Seine-Inférieure).
1895. **Laire** (Ed. de), 92, rue Saint-Charles, à Paris.
1889. **Lalande** (F. de), 106, boulevard Saint-Germain, Paris.
1880. **Lauth** (Ch.), 36, rue d'Assès, Paris.
1889. **Le Bel** (Achille), 25, rue Franklin, Paris.
1886. **Lecoq de Boisbaudran**, correspondant de l'Institut, à Cognac (Charente), 36, rue de Prony, à Paris.
1869. **Lieben** (Ad.), professeur à l'Université de Vienne (Autriche).
1884. **Leidie**, pharmacien en chef de l'hôpital Necker, 151, rue de Sèvres, Paris.
1885. **Martin** (Louis de), à Montrabech, par Lesignan (Aude).
1884. **Maumené** (E.), 91, avenue de Villiers, Paris.
1870. **Micé**, recteur de l'Académie de Clermont-Ferrand (Puy-de-Dôme).
1887. **Michel** (Léopold), 128, avenue de Neuilly, Neuilly (Seine).
1880. **Morley** (Forster), directeur du laboratoire de chimie, à University College, 47, Broadhurst Gardens South Hampstead, à Londres, N. W. (Angleterre).
1886. **Murray**, professeur à la Faculté de médecine, à Buenos-Ayres (République Argentine).
1875. **Nœlting** (Ern.), directeur de l'École municipale de chimie industrielle, à Mulhouse (Alsace).
1879. **Norton** (Thomas-Herbert), professeur de chimie à l'Université de Cincinnati, Ohio (U. S. A.).
1884. **Osmond**, 83, boulevard de Courcelles, Paris.
1872. **Pabat** (Albert), chimiste, 12, avenue Stinville, à Charenton (Seine).
1860. **Petit** (A.), 8, rue Favart, Paris.
1874. **Poorter de Wilde** (E. de), 1, boulevard Lousberg, à Gand (Belgique).

Date
de
l'admission.

1896. Quiroga (Athanasio), professeur à l'Université Calle Montevideo, 1031, à Buenos-Aires (République Argentine).
 1878. Rémont (Albert), 91, avenue Niel, Paris.
 1891. Reverdy, 15, rue de Sèvres, Paris.
 1889. Richards (Edgard), office of internal Revenue Treasury, 1621, H. street, N. W. Washington D. C. (Etats-Unis).
 1875. Richet (Ch.), professeur à la Faculté de médecine, 15, rue de l'Université, Paris.
 1871. Risler (Eugène), directeur de l'Institut agronomique, 106 bis, rue de Rennes, Paris.
 1887. Robin (A.), professeur agrégé à la Faculté de médecine, membre de l'Académie de médecine, 53, boulevard de Courcelles, Paris.
 1895. Romilly (de), 25, avenue Montaigne, Paris.
 1879. Sabatier (Paul), professeur de chimie à la Faculté des sciences, 4, allée des Zéphirs, à Toulouse (Haute-Garonne).
 1888. Scheurer (Albert), à Thann (Alsace).
 1858. Scheurer-Kestner, sénateur, 8, rue Pierre-Charron, Paris.
 1890. Tanret, 14, rue d'Alger, Paris.
 1868. Vée, 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
 1859. Vigier (Pierre), pharmacien, 70, rue du Bac, Paris.
 1879. Villiers (A.), agrégé à l'École de Pharmacie, 30, avenue de l'Observatoire, Paris.
 1876. Walter (Dr Elwyn), Mines, Columbia-College, New-York (Etats-Unis).
 1863. Willm (Ed.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
 1877. Wilton (Francis-Georges), ingénieur à Caylus (Tarn-et-Garonne).

MEMBRES RÉSIDENTS

1890. Adam (Paul), 1, rue de Narbonne, Paris.
 1886. Adet (Constant), 140, rue Lafayette, Paris.
 1888. Adrian (L.-Alphonse), 11, rue de la Perle, Paris.
 1888. Allain Lecanu, 38, quai de Béthune, Paris.
 1897. Amingeat (Pierre), 10 bis, rue Piccini, Paris.
 1888. Armengaud aîné, ingénieur civil, 21, boulevard Poissonnière, Paris.
 1886. Arnaud, professeur au Muséum, 63, rue de Buffon, Paris.
 1896. Arnaud (Dr), 4, rue de Sèze, Paris.
 1875. Aubin, directeur au Laboratoire des Agriculteurs de France, 12, rue Pernelle, Paris.
 1894. Audistère, pharmacien de 1^{re} classe, 20, rue de Rivoli, Paris.
 1894. Barbier, 49, rue Louis-le-Grand, Paris.
 1876. Barruel (Paul), industriel, 70, rue d'Alleray, Paris-Vaugirard.
 1888. Barruel (Paul-Numa) fils, chimiste, 102, boulevard National, à Clichy (Seine).

Date
de
l'admission.

1886. Bastien (Th.), chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
 1886. Bangé, 35, rue Charlot, Paris.
 1881. Béchamp, 15, rue Vauquelin, Paris.
 1889. Becquet (C.), 5, rue Jacques-Dulud, Neuilly (Seine).
 1882. Bémont (Gustave), 21, rue Cardinal-Lemoine, Paris.
 1859. Bérard (Paul), 2, rue Casimir-Delavigne, Paris.
 1894. Berlemont (C.), constructeur d'appareils de chimie, 4 et 11, rue Cujas.
 1890. Berlioz (D^r), pharmacien, 2, rue de la Vrillière, Paris.
 1886. Bernard, préparateur à l'École centrale des Arts et Manufactures.
 1886. Bertault (Maurice), 27, rue Saint-Sulpice, Paris.
 1886. Berte, chimiste, 8 bis, avenue de Villeneuve-le-Roi, à Thiais (Seine).
 1891. Bertrand (Gabriel), 188, boulevard Voltaire, Paris.
 1874. Bidet, 98, boulevard Saint-Germain, Paris.
 1886. Bigot (A), 9 bis, rue d'Assas, Paris.
 1895. Blaise, 111, boulevard du Port-Royal, Paris.
 1886. Blanc (C.), 11, rue Gavarni, Paris.
 1892. Blondel, 233, boulevard Raspail, Paris.
 1888. Bockairy (M.), chimiste au laboratoire municipal, 51, rue St-André des-Arts, Paris.
 1889. Bocquillon, pharmacien, 2, rue Blanche, Paris.
 1889. Bolloré-Schnée, vernis, 19, rue des Filles-du-Calvaire, Paris.
 1889. Bonnard (de), 130, rue Lafayette, Paris.
 1886. Boudouard, 34, rue Monge, Paris.
 1859. Bouilhet, 56, rue de Bondy, Paris.
 1889. Bourgeois (Joseph), manufacturier, 31, rue du Caire, Paris.
 1877. Bréal (Émile), 25, rue de la Collégiale, Paris.
 1896. Brizard, agrégé, préparateur à l'École normale supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris.
 1892. Brochet, préparateur à l'École de physique et de chimie, 70, rue Claude-Bernard, Paris.
 1889. Brun (Étienne), 13, rue du Château-d'Eau, Paris.
 1894. Buchet, directeur de la Pharmacie centrale de France, rue de Jouy, Paris.
 1895. Bugnot, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux, 4, rue de la Ville-L'Évêque, Paris.
 1886. Bullier (L.), 64, rue Gay-Lussac, Paris.
 1882. Burcker (E.), 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
 1888. Cabanes, chimiste de la maison Sordes et Huillard, à Suresnes (Seine).
 1896. Cahen (E.), chimiste à la parfumerie Houbigant, 49, avenue de la Grande-Armée, Paris.
 1890. Cambier, 6, rue Rataud, Paris.
 1888. Carez (Henri), 157, boulevard Haussmann, Paris.
 1873. Carnot, membre de l'Institut, ingénieur des mines, 60, boulevard Saint-Michel, Paris.
 1896. Carrion, chef de laboratoire à l'hôpital Saint-Antoine, Paris.
 1896. Cator, pharmacien de 1^{re} classe, 150, rue Saint-Maur, Paris.

Date
de
l'admission.

1895. **Chabaud** (Victor), constructeur d'instruments de précision, 12, rue de la Sorbonne, Paris.
1883. **Chabrié** (Pierre-Camille), docteur ès-sciences, 15, rue Bara, Paris.
1891. **Chardonnet** (Comte de), 43, rue Cambon, Paris.
1893. **Charon**, 27, rue des Boulangers, Paris.
1896. **Charpy**, Dr es-sciences, 13, rue de la Cerisaie, Paris.
1888. **Chassevant** (Allyre), professeur agrégé à la Faculté de médecine, 32, rue Gay-Lussac, Paris.
1896. **Chassin**, pharmacien, 2, rue des Tournelles, Paris.
1888. **Chastaing** (P.), professeur agrégé à l'École de pharmacie, pharmacien en chef de l'hôpital de la Pitié, 1, rue Lacépède, Paris.
1896. **Chenal**, 22, rue de la Sorbonne, Paris.
1885. **Chenel** (Louis), chimiste, 25, Faubourg-du-Temple, Paris.
1889. **Choay**, pharmacien, 77, rue des Fourneaux, Paris.
1893. **Christoffe**, 56, rue de Bondy, Paris.
1883. **Claudon** (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, 15, rue Hégésippe-Moreau, Paris.
1858. **Clermont** (Ph. de), 8, boulevard Saint-Michel, Paris.
1889. **Clermont** (Arthur), 10, rue de l'Abbaye, Paris.
1894. **Cochin** (Denys), député, 53, rue de Babylone, Paris.
1879. **Coleon** (Albert), examinateur à l'École polytechnique, 7, rue Legoff Paris.
1886. **Combes** (Charles), 15, rue Bara, Paris.
1897. **Copaux**, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles, 25, avenue de La Bourdonnais, Paris.
1894. **Cornette**, pharmacien, 137, rue Nationale, Paris.
1891. **Dardenne** (Alfred), pharmacien, 29, rue Miromesnil.
1884. **Darzens**, préparateur de chimie à l'École Polytechnique, 24, rue de la Cerisaie, Paris.
1864. **Davanne**, 82, rue des Petits-Champs, Paris.
1858. **Decaux**, 107, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1893. **Decron** (Henri), 38, rue de la Chaussée-d'Antin, Paris.
1896. **Defacqz**, préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 7, rue du Vieux-Colombier, Paris.
1888. **Dehaynin** (Félix), 244, rue de Rivoli, Paris.
1859. **Dehérain** (P.-P.), membre de l'Institut, 1, rue d'Argenson, Paris.
1874. **Delachanal**, 66, rue du Cardinal-Lemoine, Paris.
1896. **Delarcho** (Georges), pharmacien, 19, rue Croix-Nivert, Paris.
1885. **Delaurier**, ingénieur électricien, 77, rue Daguerre, Paris.
1894. **Delépine**, interne à l'hôpital de la Maternité, Paris.
1889. **Delval-Pascalis**, fabricant de produits chimiques, 5, rue Chapon, Paris.
1891. **Demont**, 77, rue Gravel, à Levallois-Perret (Seine).
1888. **Demoussy**, 40, rue Chaptal, à Levallois-Perret.
1861. **Depouilly** (Paul), 63, rue des Martyrs, Paris.
1895. **Desprez** (G.), pharmacien de 1^{re} classe, 115, rue Saint-Honoré, Paris.
1891. **Dessiquelle** (Dr), 14, rue de Beaune, Paris.
1891. **Desgrez**, 38, rue de l'Arbalète, Paris.
1893. **Despierres** (Albert), 21, rue Bréa, Paris.

Date
de
l'admission.

1893. Desvignes, pharmacien, Faubourg Saint-Denis, 42, Paris.
 1888. Deutsch (H.), 50, rue de Châteaudun, Paris.
 1884. Didier (Paul), Dr ès-sciences, examinateur d'admission à l'Ecole spéciale militaire, 17, rue Malebranche, Paris.
 1893. Didier (Gaston), 69 bis, boulevard de Courcelles, Paris.
 1878. Dietz (Henri), 173, rue de Charenton, Paris.
 1888. Ditté, prof^r à la Faculté des sciences, 9, rue du Val-de-Grâce, Paris.
 1893. Drouin (René), 13, avenue de l'Opéra, Paris.
 1889. Dubosc frères et Subert, fabricants de produits chimiques, 17, passage Duranton, Paris.
 1889. Duperron, pharmacien, 3 ter, rue des Rosiers, Paris.
 1892. Dupont (Justin), 36, boulevard de Clichy, Paris.
 1896. Dupont (François), ingénieur-chimiste, 37, rue de Dunkerque, Paris.
 1883. Ehrmann (Edouard), 32, rue de Maubeuge, Paris.
 1888. Eliacheff (M^{me} Pauline), 2, rue Bara, Paris.
 1879. Engel, professeur à l'École centrale, 35, avenue de Breteuil, Paris.
 1895. Esmeinard, pharmacien, 169, rue d'Allemagne, Paris.
 1890. Etai (L.), 167, rue de Rennes, Paris.
 1875. Etard (A.), répétiteur à l'École polytechnique, 14, rue Monsieur-le-Prince, Paris.
 1894. Eury (Joseph), interne à la Maternité, 3, rue du Faubourg-Saint-Jacques, Paris.
 1856. Expert-Besançon, manufacturier, 187, rue du Château-des-Rentiers, Paris.
 1885. Famel (Pierre), pharmacien, 86, rue de la Réunion, Paris.
 1886. Feraud (Paul), 17, rue des Bernadins, Paris.
 1894. Fermé (G.), 9, cité Trévise, Paris.
 1880. Fernbach (Aug.), 3, square du Croisic, Paris.
 1880. Fiévet (Gustave), 53, rue Réaumur, Paris.
 1889. Fiquet (Ed.-Raoul), 97, boulevard Arago, Paris.
 1896. Fourneau (Ernest), interne à l'hôpital Beaujon, 208, rue du Faubourg-Saint-Honoré.
 1892. Freundler, 16, rue Gay-Lussac, Paris.
 1890. Fribourg (Jules), ingénieur des arts et manufactures, fabricant de produits chimiques, 50, rue des Écoles, Paris.
 1867. Fumouze (Armand), 78, rue du Faubourg Saint-Denis, Paris.
 1883. Gall (Henri), directeur de la Société d'électro-chimie, 42, rue de Clichy, Paris.
 1890. Garnier, pharmacien, 8, rue des Francs-Bourgeois, Paris.
 1891. Gasselín, pharmacien en chef de l'hôpital Broca, Paris.
 1868. Gautier (Arm.), membre de l'Institut, 10, rue de Varenne, Paris.
 1883. Gautier (Henri), 192, rue de Vaugirard, Paris.
 1894. George, préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles, 38, rue Vital, Paris.
 1894. Gilbert, 39, rue des Francs-Bourgeois, Paris.
 1888. Gillet (Albert), 156, boulevard Péreire, Paris.
 1888. Gillet (E.), 3, rue Payenne, Paris.
 1858. Girard (Aimé), membre de l'Institut, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 44, boulevard Henri IV, Paris.

Date
de
l'admission.

1884. **Giraud**, chimiste au chemin de fer de l'Est, 23, rue du Grand-Prieuré, Paris.
1891. **Glaise**, pharmacien, 1, rue Etienne-Dolet, Paris.
1894. **Gobert**, pharmacien, 40, rue des Acacias, Paris.
1895. **Gölzer**, préparateur au Lycée Buffon, 56, boulevard du Montparnasse, à Paris.
1896. **Gorges**, chimiste au Laboratoire municipal, Paris.
1893. **Goupil (Henri)**, pharmacien, 48, rue Jacob, Paris.
1892. **Granger**, 9, rue Gounod, Paris.
1889. **Grimaux (Ed.)**, membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique et à l'Institut agronomique, 123, boulevard Montparnasse, Paris.
1888. **Grimbert**, pharmacien en chef de l'hôpital de la Clinique, 89, rue d'Assas, Paris.
1893. **Griner**, préparateur à la Faculté des sciences, 8, rue d'Ulm, Paris.
1891. **Guerbet**, pharmacien en chef de l'hôpital Bichat, boul. Ney, Paris.
1896. **Guichard**, 4, avenue de l'Observatoire, Paris.
1888. **Hamonet (l'abbé J.)**, professeur à l'Institut catholique, 74, rue de Vaugirard (Paris).
1888. **Hatton**, 38, rue de la République, Montreuil-sous-Bois (Seine).
1884. **Hautefeuille**, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 26, rue du Luxembourg, Paris.
1896. **Hazard**, ingénieur, 20, rue Fessart, à Boulogne-sur-Seine (Seine).
1893. **Hébert (Alexandre)**, préparateur aux travaux pratiques de chimie à la Faculté de médecine, 66, rue Gay-Lussac, Paris.
1894. **Hebré**, 25, rue des Écouffes, Paris.
1896. **Heilmanu (Paul)**, 4, rue de Cicé, Paris.
1896. **Héller**, 55, rue Claude-Bernard, Paris.
1887. **Herard (Ferdinand)**, 6, rue d'Assas, Paris.
1874. **Herran**, 36, avenue Henri-Martin, Paris.
1888. **Horsin-Déon (Paul)**, 12, rue Tournesfort, Paris.
1889. **Jannettaz (Édouard)**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 86, boulevard Saint-Germain, Paris.
1891. **Jannettaz (Paul)**, ingénieur des Arts et Manufactures, 68, rue Claude-Bernard, Paris.
1880. **Jay (Henri)**, 20, rue Gallois, à Bercy.
1895. **Joannis**, chargé de cours à la Faculté des sciences, 11, rue Léopold-Robert, Paris.
1867. **Joffre (Jules)**, 60, rue de Bondy, Paris.
1876. **Joly**, professeur-adjoint à la Faculté des sciences, 2 bis, square du Croisic, Paris.
1895. **Jones (Armand)**, 1, place de l'Estrapade, Paris.
1888. **Joullie**, 191, faubourg Saint-Denis, Paris.
1891. **Jourdin**, avenue de l'Est, au Parc-Saint-Maur (Seine).
1894. **Klotz (Henri)**, 51, avenue Montaigne, Paris.
1873. **Kreiss (Adolphe)**, administrateur directeur des Brasseries de Meuse, Sèvres (Seine-et-Oise).
1880. **Lacroix (Adolphe)**, chimiste, 186, avenue Parmentier, Paris.
1895. **Lafay (Dr)**, 31, rue des Récollets, Paris.

Date
de
l'admission.

1892. **Laffitte** (Vincent de), docteur ès-sciences, 2, square du Roule, Paris.
1884. **Lafont**, pharmacien en chef de l'hôpital Cochin, 45, faubourg Saint-Jacques, Paris.
1871. **Laire** (G. de), 92, rue Saint-Charles, Paris.
1882. **Landrin** (Édouard), 76, rue d'Amsterdam.
1890. **Lants**, 34, boulevard Magenta, Paris.
1892. **Lapicque** (Auguste), licencié ès-sciences, 59, rue Claude-Bernard, Paris.
1891. **Lapresté** (Auguste), professeur au lycée Buffon, 7, rue Charlet, Paris.
1895. **Lasne** (Henri), ingénieur des arts et manufactures, 10, passage Saulnier, Paris.
1881. **Laugier** (Prosper), préparateur de chimie au Muséum, 15, rue des Vallées, à Brunoy (Seine-et-Oise).
1894. **Lavaux**, 1, place de la Sorbonne, Paris.
1896. **Lebeau** (Paul), préparateur à l'École supérieure de pharmacie, 6, boulevard de Port-Royal, Paris.
1878. **Le Chatelier** (H.), professeur à l'École des mines, 73, rue Notre-Dame-des-Champs, Paris.
1896. **Leclanché** (Max), 114, boulevard Malesherbes, Paris.
1888. **Léger** (E.), pharmacien en chef de l'hôpital Beaujon, 208, faubourg Saint-Honoré, Paris.
1864. **Lemoine** (Georges), examinateur de sortie pour la chimie à l'École polytechnique, ingénieur en chef des ponts et chaussées, 76, rue d'Assas, Paris.
1896. **Lequin**, 94, rue Jouffroy, à Paris.
1889. **Leroy**, professeur au lycée Michelet, 245, boulevard Raspail, Paris.
1889. **Leroy** (V.), 70, rue Montmartre, Paris.
1899. **Lesieur** (G.), associé de la Maison Desmarais frères, 29, rue de Londres, Paris.
1889. **Lespleau**, agrégé de l'Université, 14, rue de Buci, Paris.
1894. **Leteur** (F.), préparateur au laboratoire d'enseignement et de recherches chimiques de la Faculté des sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris.
1888. **Lextreft**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Autoine, Paris.
1860. **Lhote** (L.), 16, rue Chanoinesse, Paris.
1892. **Lindet** (Léon), professeur à l'Institut national agronomique, boulevard Saint-Germain, 108, Paris.
1874. **Livache**, ingénieur civil, 24, rue de Grenelle, Paris.
1895. **Lodin**, ingénieur des mines, 4, avenue du Trocadéro, Paris.
1888. **Lorilleux** (Ch.), 16, rue Suger, Paris.
1896. **Lucas**, 13, rue de Paris, à Saint-Brice (Seine-et-Oise).
1859. **Luynes** (Victor de), professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 16, rue de Bagneux, Paris.
1898. **Macquaire**, 142, rue du Bac, Paris.
1874. **Magnier de la Source**, 46, boulevard Jourdan, Paris.
1888. **Maillard**, 66, rue Escudier, à Boulogne-sur-Seine.

Date
de
l'admission.

1895. **Mallèvre** (Alfred), directeur du laboratoire de physiologie et de zootechnie de l'Institut agronomique de Joinville-le-Pont, 64, rue Claude-Villefaux, Paris.
1892. **Mantois** (E.), verrier, 30, rue Lebrun, Paris.
1881. **Maquenne** (Léon), assistant au Muséum, maître de conférences à la Faculté des sciences, 82, boulevard Beaumarchais, Paris.
1892. **Marage**, docteur en médecine et docteur ès-sciences, 15, place de la Madeleine, Paris.
1894. **Merbautin** (Félix), 27, rue des Boulangers, Paris.
1896. **Marie** (Ch.), préparateur à l'École de physique et de chimie industrielles, 43, rue du Temple, Paris.
1888. **Marquet de Vasselot**, 15, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1890. **Massignon**, ingénieur, 16, rue de l'Épinette, à Saint-Mandé (Seine).
1881. **Max** (A.), 31, rue des Petites-Écuries, Paris.
1888. **Meillère** (G.), pharmacien en chef de l'hôpital Tenon, rue de Chine, Paris.
1890. **Mercier**, pharmacien, 158, rue Saint-Jacques, Paris.
1874. **Mermet**, agrégé de l'Université, 8, quai Henri IV, Paris.
1883. **Meunier**, 10, rue Jean-de-Beauvais, Paris.
1894. **Midy**, pharmacien de 1^{re} classe, 113, rue du Faubourg-Saint-Honoré, Paris.
1892. **Moche** (Georges), ingénieur chimiste, licencié es-sciences physiques, 29, rue du Château-d'Eau, Paris.
1877. **Moissan** (Henri), membre de l'Institut, 7, rue Vauquelin, Paris.
1888. **Montlaur** (comte de), ingénieur des Arts et Manufactures, 41, rue du Colisée, Paris.
1890. **Moreigne** (Henri), 84, boulevard de Vaugirard, Paris.
1892. **Morin**, chimiste en chef de l'administration des douanes, 55, rue de Bellechasse, Paris.
1890. **Moureu** (Charles), docteur ès-sciences, 14, rue de Fontenay, à Nogent-sur-Marne (Seine).
1896. **Mourlot** (A.), licencié es-sciences, 5, rue Herschel, Paris.
1872. **Muntz** (Achille), chef des travaux chimiques à l'Institut agronomique, 14, rue de Condé, Paris.
1892. **Muttelelet** (Fernand), ingénieur chimiste, licencié ès-sciences, avenue Aubert, 86, à Vincennes (Seine).
1891. **Naegeli** (Ernest), 21, rue Valette, Paris.
1897. **Néculcéa** (Eugène), 35, rue des Écoles, Paris.
1894. **Nietzberg**, 18 bis, rue Denfert-Rochereau, Paris.
1874. **Ogier** (Jules), docteur ès-sciences, chef du laboratoire de toxicologie, 1, quai d'Orsay, Paris.
1883. **Olivier** (Louis), docteur ès-sciences, 34, rue de Provence, Paris.
1893. **Oliviero**, ex-préparateur à l'École de Pharmacie, 21, boulevard du Cours-La-Reine, à Boulogne-sur-Seine.
1891. **Otto** (Marius), directeur de la Société Anglo-Française des parfums perfectionnés, 16, avenue de Neuilly, à Neuilly-sur-Seine (Seine).
1896. **Pages**, 8, rue Barbette, Paris.
1893. **Paillard**, pharmacien de 1^{re} classe, 24, rue de Montessuy, Paris.
1873. **Parisse**, 49, rue Fontaine-au-Roi, Paris.

Date
de
l'admission.

1887. **Patain**, pharmacien en chef de l'hôpital Lariboisière, Paris.
1890. **Péchar**, à l'École normale, 45, rue d'Ulm, Paris.
1899. **Pointet** (Gaston), chimiste, à Villeneuve-la-Garenne (Seine).
1893. **Polonowsky** (Max.), 10, rue Gérard, Paris.
1894. **Ponsot**, professeur au lycée Condorcet, 23, rue Vauquelin, Paris.
1894. **Percher**, répétiteur de chimie à l'École d'Alfort, à Alfort (Seine).
1899. **Portier**, produits chimiques, 3, allée de Longchamps, au Parreux (Seine).
1875. **Portes**, pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis, 40, rue Bichat, Paris.
1888. **Poulenc** (Camillo), docteur ès-sciences, 19, rue des Archives, Paris.
1870. **Prud'homme** (M.), 78, avenue de la Grande-Armée, Paris.
1872. **Prunier**, professeur à l'École de pharmacie, 123, boulevard de Port-Royal, Paris.
1896. **Quillard** (Charles), 14, rue Godefroy, Paris.
1877. **Raynaud** (Hipp.), 5, rue des Fêtes, Paris.
1894. **Ragnard** (Dr Paul), professeur à l'Institut agronomique, directeur-adjoint du laboratoire de physiologie à la Sorbonne, 224, boulevard Saint-Germain, Paris.
1892. **Réquier**, pharmacien en chef de l'Asile de Villejuif (Seine).
1864. **Riban** (J.), directeur adjoint du Laboratoire d'enseignement chimique des Hautes-Études, 85, rue d'Assas, Paris.
1893. **Rivals** (Paul), agrégé de l'Université, 6, rue Thoullier, Paris.
1899. **Rivière** (G.) et C^{ie}, savonnerie, 3, rue du Chemin-Vert, Clichy (Seine).
1895. **Robert** (Ernest), chimiste de la maison Hardy-Milori, 261, rue de Paris, à Montreuil (Seine).
1895. **Robbins**, pharmacien à Villiers-le-Bel (Seine-et-Oise).
1898. **Roccolino** (baron G. de), 7, rue de Naples, à Paris.
1899. **Roques**, fabricant de produits chimiques, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, Paris.
1882. **Rousseau** (G.), 10, rue Méchain, Paris.
1896. **Roux** (Adolphe), 14, rue d'Amsterdam, Paris.
1890. **Roux** (Eugène), ingénieur des Arts et Manufactures, 223, boulevard Raspail, Paris.
1896. **Saint-Pierre** (Octave), 33, boulevard Henri IV, Paris.
1899. **Sauvageot** (Louis-Auguste), 3, rue de Patay, Paris.
1861. **Schlössing** (Th.), membre de l'Institut, 67, quai d'Orsay, Paris.
1890. **Schlumberger** (E.), 20, rue de la Cure, Auteuil-Paris.
1895. **Schneider** (Th.), 5, rue Bosio, Auteuil-Paris.
1890. **Schutzenberger** (Paul), membre de l'Institut, professeur au Collège de France, 12, rue Cassette, Paris.
1893. **Simon** (Louis), 45, rue d'Ulm, Paris.
1890. **Sorot** (Lucien), directeur de l'usine Poulenc frères, route de Vitry, à Ivry-sur-Seine.
1893. **Target** (Émile), 36, rue Saint-Gilles.
1893. **Tassilly**, préparateur au Collège de France, 6, rue des Ursulines, Paris.
1874. **Thénard** (Arnould), 6, place Saint-Sulpice, Paris.

Date
de
l'admission.

1896. **Thibault**, licencié es-sciences, 21, place du Marché-Saint-Honoré, Paris.
1874. **Thierry** (D^r Maurice de), 119, rue d'Alésia, Paris.
1895. **Thomas** (Victor), 39, boulevard Arago, Paris.
1892. **Tilly** (Jean), 1, rue Nouvelle-du-Parc, à Arcueil-Cachan (Seine).
1896. **Tissier** (Clément), 8, rue Custine, Paris.
1895. **Tortel**, 6, rue de Suez, Paris.
1895. **Triollet**, pharmacien, 31, rue Bonaparte, Paris.
1887. **Trillat**, 3, rue Franklin, Paris.
1892. **Tripier** (Jules), 51, rue de Dunkerque, Paris.
1859. **Troost** (L.), membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 84, rue Bonaparte, Paris.
1895. **Orbain**, préparateur à la Faculté des sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris.
1896. **Valeur** (Amand), interne en pharmacie, à l'hôpital Ricord, 111, boulevard de Port-Royal, Paris.
1890. **Van-Eyk**, 4, Porte de Sannois, Argenteuil (Seine-et-Oise).
1885. **Varet**, au laboratoire de chimie au Collège de France, 53, rue Boulard, Paris.
1891. **Vauthier**, pharmacien de 1^{re} classe, 96, rue du Chemin-Vert, Paris.
1888. **Vée** (Georges), 24, rue Vieille-du-Temple, Paris.
1894. **Verley** (A.), 17, quai de Seine, à Courbevoie (Seine).
1880. **Verneuil** (Aug.), 25, rue Humboldt, Paris.
1889. **Vian** (G.), 53, rue de Châteaudun, Paris.
1879. **Vieille** (Paul), ingénieur en chef des poudres et salpêtres, 19, quai Bourbon, Paris.
1889. **Vigier** (Ford.), 12, boulevard Bonne-Nouvelle, Paris.
1880. **Vincent** (Cam.), professeur à l'École centrale, 28, boulevard Saint-Germain, Paris.
1887. **Viard** (Georges), professeur au lycée Louis-le-Grand, 51, boulevard du Montparnasse, Paris.
1889. **Virolleaud**, ingénieur, 14, rue de Chabrol, Paris.
1894. **Viron** (D^r), pharmacien en chef de la Salpêtrière, Paris.
1885. **Vlasto**, 44, rue des Écoles, Paris.
1866. **Vogt** (G.), directeur de la manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
1887. **Voiry** (Edmond), pharmacien, 5, boulevard de Courcelles, Paris.
1887. **Weill**, ingénieur des Arts et Manufactures, 13, rue des Petites-Écuries, Paris.
1895. **Winter** (J.), chef de laboratoire à la Faculté de Médecine, 44, rue Saint-Placide, Paris.
1868. **Wyrouboff** (G.), docteur ès-sciences, 20, rue Lacépède, Paris.
1874. **Yvon**, pharmacien, 26, avenue de l'Observatoire, Paris.
-

Date
de
l'admission.

MEMBRES NON RÉSIDENTS

1889. **Ackermann**, ingénieur des mines, chimiste au laboratoire d'essai des ciments du service du génie, boulevard de Châtillon, à Boulogne-sur-Mer (Pas-de-Calais).
1895. **Aguilar** (Alberto d'), docteur en médecine, au laboratoire de M. Ferreira da Silva, à Porto (Portugal).
1892. **Ali-Risa**, professeur à l'École impériale de médecine, à Constantinople (Turquie).
1881. **Allary** (Eugène), chef du Laboratoire municipal, 3, place de la Halle, à Brest (Finistère).
1864. **Andouard** (A.), professeur à l'École de médecine, 8, rue Clisson, à Nantes (Loire-Inférieure).
1888. **André** (E.), pharmacien, à Méru (Oise).
1881. **Apéry** (Pierre), pharmacien chimiste, 68, Yukseak-Kaldirta, à Galata, Constantinople (Turquie).
1807. **Arab** (Antoine), pharmacien de 1^{re} classe, à Beyrouth (Syrie).
1895. **Arroyo** (D^r José, D.), professeur de chimie minérale à l'École polytechnique, à Porto (Portugal).
1895. **Artowski**, 32, rue d'Harscamp, à Liège (Belgique).
1875. **Asselin**, fabricant, 4, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1894. **Astre**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1884. **Athanasesco** (N.), professeur à la Faculté de médecine, 54, strada Scaunele, Bucarest (Roumanie).
1889. **Aulagna**, pharmacien, 47, rue de la République, à Saint-Étienne (Loire).
1898. **Auger** (V.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 73, rue de Ségur, à Bordeaux (Gironde).
1895. **Auriol** (H.), professeur de chimie à l'École d'horticulture, rue Senebier, à Genève (Suisse).
1897. **Babel** (Alexis), pharmacien, 10, Frontenex, à Genève (Suisse).
1896. **Babu Nagendra Nath Sen Gupta**, druggist, 30, Lower Chitpore Road, Poudzari Balakhana, Calcutta (Inde).
1870. **Baeyer** (Von), recteur de l'Université de Munich, Bavière.
1884. **Beilhache**, 53 ter, route Nationale, à Viroflay (Seine-et-Oise).
1892. **Bailly** (René), 33, rue Saint-Jean, à Neuchâteau (Vosges).
1890. **Bailly** (Claude), 11, rue de la Verrerie, Laboratoire des contributions indirectes, Nantes (Loire-Inférieure).
1895. **Barbey**, pharmacien, à Flixécourt (Somme).
1878. **Barbier**, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1894. **Barbier** (H.), docteur ès-sciences, chimiste, à Salindres (Gard).
1896. **Bardin** (Jean), pharmacien-chimiste, 40, rue de l'Écuyer, à Bruxelles (Belgique).
1883. **Bardot** (Ch.), ingénieur des arts et manufactures, 274, rue Lecourbe, Paris.
1898. **Barillot** (E.), usine des Grands-Moulins, à Montreuillon (Nièvre).
1897. **Barral** (D^r Etienne), chef des Travaux de clinique médicale à la Faculté de médecine, 2, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).

Date
de
l'admission.

1876. **Barré**, fabricant de produits chimiques, à Betton, par Rennes (Ille-et-Vilaine).
1898. **Barthe**, agrégé à la Faculté de médecine, 56, rue de la Teste, à Bordeaux (Gironde).
1894. **Bayer** (K.-J.), à Brünn Giskrastrasse, 28 (Autriche).
1896. **Bayle**, pharmacien, à Bayonne (Basses-Pyrénées).
1892. **Bayrac** (H.), professeur agrégé de la Faculté de médecine, 2, rue Arnould de Vivez, à Lille (Nord).
1881. **Bechi** (Guido de), administrateur de la Société centrale de produits chimiques, 7, avenue Pinel, à Asnières (Seine).
1893. **Beilstein**, Académie des Sciences, 8^e ligne, n° 17, à Saint-Petersbourg, W. O. (Russie).
1893. **Benneville** (James S. de), 123, South Sevrenth 7 th., Philadelphie (Etats-Unis).
1899. **Berg**, (A.), professeur suppléant de chimie à l'École de médecine de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Bernhard**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Etrépagny (Euro).
1896. **Biarnés**, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Toulouse (Haute-Garonne).
1896. **Bietrix** (Alexandre), chimiste à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1896. **Bergé** (Albert), agrégé, chef des travaux chimiques à l'Université, 112, rue de la Poste, à Bruxelles (Belgique).
1888. **Billaudot**, à Bellevue (Seine-et-Oise).
1896. **Biosca** (Dr Placido), 14, calle de Galieno, à la Havane (Cuba).
1890. **Blaise** (Victor), 88, boulevard Beaumarchais, Paris.
1890. **Blanchon-Allegret**, produits chimiques, 1, rue Saint-Joseph, Lyon (Rhône).
1877. **Blarez** (le Dr Charles), professeur à la faculté de Médecine, 89, rue Porte-Dijeaux, à Bordeaux (Gironde).
1896. **Bollemont** (Grégoire, de), 39, place Carrière, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Bonna** (Auguste-E.), docteur es-sciences, 6, rue Saint-Léger, à Genève (Suisse).
1890. **Bouchez** (Léon), ingénieur chimiste de la Compagnie française des mines de Laurium Esgasteria (Grèce).
1896. **Bourcet** (Paul), étudiant en médecine, 2, rue de la Préfecture, à Besançon (Doubs).
1896. **Bourgeois** (Ed.), 15, rue Bosquet, à Liège (Belgique).
1896. **Bouveault** (L.), maître de conférences à la Faculté des sciences, 21, rue Chaponnay, à Lyon (Rhône).
1896. **Bracennier** (A.), 9, quai Marcellis, à Liège (Belgique).
1893. **Brancovici**, ingénieur chimiste, 222, Caloa Vittoria, à Bucarest (Roumanie).
1896. **Bray** (Albert), docteur es-sciences, chaussée de Wavre, à Bruxelles (Belgique).
1890. **Brignonnet** père, manufacturier, route du Landy, à Saint-Denis (Seine).

Date
de
l'admission.

1895. **Brienes**, professeur de chimie analytique à l'Université de Santiago (Chili).
1891. **Brisson** (J.), Ingénieur chimiste, 100, rue Amélot, Paris.
1894. **Brissonnet**, pharmacien de 1^{re} classe, professeur suppléant à l'École de Médecine, à Tours (Indre-et-Loire).
1895. **Brunel**, lieutenant au 5^e régiment d'artillerie, 3, rue des Mousselots, à Besançon (Doubs).
1893. **Brunner**, professeur à l'Université, 3, avenue Dauvel, Lausanne (Suisse).
1895. **Buart** (Charles), chimiste, apartado, 283, à Mexico (Mexique).
1891. **Buisine** (A.), professeur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1899. **Buisine** (P.), préparateur à la Faculté des sciences de Lille (Nord).
1897. **Butureano** (V.-C.), professeur au lycée, Strada Golia, 67, à Jassy (Roumanie).
1894. **Capdeville** (F.), pharmacien, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1899. **Cappelle**, pharmacien de 1^{re} classe, 16, rue de Tournai, à Tourcoing (Nord).
1890. **Caré** (Paul), 27, boulevard Lamartine, Le Mans (Sarthe).
1870. **Casthelas** (Charles), poterie de Belbeuf, près Rouen (Seine-Inférieure).
- Causse**, à la Faculté de médecine de Lyon (Rhône).
1895. **Cavalier** (Jacques), maître de conférences à la Faculté des sciences de Rennes (Ille-et-Vilaine).
1874. **Cazenave** (Dr Paul), professeur à la Faculté de médecine, 21, quai Saint-Vincent, à Lyon (Rhône).
1887. **Chalkley Palmer** (T.), Box. 19, Chester. Pa. (États-Unis).
1888. **Chancel** (Félix), ingénieur des Arts et Manufactures, 34, rue Saint-Jacques, Marseille (Bouches-du-Rhône).
1876. **Chandler** (W.-H.), Bethléem, Pensylvanie (États-Unis).
1893. **Charbonnier** (Emile), chimiste, 41, Grande-Rue, à Raon-l'Étape (Vosges).
1895. **Charabot** (Eugène), licencié ès-sciences, ingénieur-chimiste à Grasse (Alpes-Maritimes).
1892. **Charpin** (de), au château de Feugerolle, Le Chambon (Loire).
1893. **Chavanno** (L.), pharmacien, route de Carouze à Genève (Suisse).
1886. **Chesnais**, industriel, 99, rue Tanger, à Rouen (Seine-Inférieure).
1896. **Chevassus**, préparateur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
1877. **Cholley** (Paul), pharmacien, 3, avenue de la Gare, à Rennes (Ille-et-Vilaine).
1891. **Chuard**, professeur de chimie agricole, à l'Université de Lausanne (Suisse).
1890. **Chuit** (Philippe), docteur ès-sciences, 10, rue Gutenberg, à Genève (Suisse).
1889. **Claisen** (L.), professeur à l'Université, à Aix-la-Chapelle (Allemagne).
1889. **Claudon** (Gustave), à Denain (Nord).
1896. **Clève** (Dr P.-T.), professeur à l'Université d'Upsal (Suède).
1889. **Clozel** (F. du), ingénieur, 89, chemin de Gerland, à Lyon (Rhône).
1888. **Coignet** (J.), industriel, fabricant de produits chimiques, 2, rue Cuvier, Lyon (Rhône).
1896. **Collet**, 5, place des Capucins, à Lyon (Rhône).

Date
de
l'admission.

1884. **Coloriano**, docteur ès-sciences, professeur à l'École normale de Bucarest (Roumanie).
1891. **Coreil**, pharmacien, cours Lafayette, Toulon (Var).
1893. **Cornet** (Albert), 20, rue du Bastion, à Nancy (Mourthe-et-Moselle).
1877. **Corron**, 27, rue Godefroy, à Lyon (Rhône).
1895. **Corvisy**, professeur au lycée, 75, rue Carnot, à Saint-Omer (Pas-de-Calais).
1878. **Cossa** (Alph.), directeur à l'École d'application des ingénieurs, Palais du Valentino, à Turin (Italie).
1889. **Cottelle** (A.), manufacturier, à Ponthierry (Seine-et-Marne).
1873. **Cotton**, pharmacien, 35, rue Sainte-Hélène, à Lyon (Rhône).
1896. **Coupiat** (Lucien), ingénieur, directeur de la raffinerie Saint-Louis-Gabrielle, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1892. **Courtois**, 23, rue de la Briche, à Saint-Denis (Seine).
1886. **Couturier** (François), docteur ès-sciences, Grange-Haute, par Vienne (Isère).
1889. **Coux des Roseaux** (J. de la), 15, rue de Normandie à Asnières (Seine).
1892. **Crafts** (J.-M.), professeur à l'Institut technologique, à Boston (Mass.), 30, avenue Henri-Martin, Paris.
1890. **Crismer** (Léon), professeur à l'École militaire, 77, rue de Namur, à Bruxelles (Belgique).
1889. **Dauvis y Grau**, Montesion, 19, Magdalenas, 8, Barcelone (Espagne).
1881. **David**, teinturier, à Arcueil-Cachan (Seine).
1891. **Debains**, 67, avenue de Saint-Cloud, à Versailles (Seine-et-Oise).
1893. **Defourneaux** (Georges), chimiste au Laboratoire municipal, Hôtel-de-Ville, le Havre (Seine-Inférieure).
1884. **Delacre**, professeur à l'Université, chaussée de Courtrai, 129, à Gand (Belgique).
1894. **Delancey**, W. Ward, préparateur de chimie, school of mines, Columbia College, 41, East Forty-Ninth street, à New-York (États-Unis).
1894. **Delaunay** (Raphaël), pharmacien à Montargis (Loiret).
1893. **Delecoëuillerie** (A.), préparateur au laboratoire de Pharmacie de l'Université de Gand (Belgique).
1895. **Demélon** (S.), ancien interne des hôpitaux, pharmacien de 1^{re} classe, à Bayonne (Pyrénées-Orientales).
1889. **Denigès** (Dr), agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 53, rue d'Alzon, Bordeaux (Gironde).
1893. **Depares** (Manuel-Orsellès), chimiste, Calle de Valencia, 305, pral 2^e, à Barcelone (Espagne).
1861. **Depouilly** (Charles), 32, rue du Faubourg-Poissonnière, Paris.
1891. **Desbief** (Maurice), administrateur de la Société des Raffineries de Saint-Louis, 2, rue de la Grande-Armée, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1895. **Desforges** (Léon), pharmacien de 1^{re} classe, à Méru (Oise).
1890. **Desvignes**, 57, rue de Nanterre, à Asnières (Seine).
1883. **Domergue**, pharmacien en chef de l'Hôtel-Dieu, Marseille (Bouches-du-Rhône).

Date
de
l'admission

1889. **Donard** (11, rue Édouard-Detaille, Paris.
1890. **Dony**, 327, rue Paradis, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Dorange**, chimiste de la Société des Savonneries Serpette, à Nantes (Loire-Inférieure).
1882. **Doremus** (Dr Ch.-A.), professeur, Lex Avenue, 92, New-York (États-Unis).
1889. **Dubois** (C.), fabricant de produits chimiques, chemin de Montalivet, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1889. **Dubosc**, produits chimiques, au Havre (Seine-Inférieure).
1896. **Ducru** (Capitaine), chef du Laboratoire de la section technique de l'artillerie, 1, place Saint-Thomas-d'Aquin, Paris.
1894. **Duisberg** (L.), directeur des fabriques de matières colorantes, au-fois Bayer et C^{ie}, à Elberfeld (Allemagne).
1881. **Duvillier** (E.), professeur à la Faculté des sciences de Marseille (Bouches-du-Rhône).
1896. **Dutoit** (Paul), 14, route de Malapron, à Genève (Suisse).
1886. **Efront** (Dr Jean), 8, avenue de la Hulpe, à Boisfort-lez-Bruxelles (Belgique).
1886. **Egraz** (Pierre), chimiste, à l'usine à gaz d'Aix-les-Bains (Savoie).
1891. **Easner** (Jules), 14, place d'Armes, à Fontenay-sous-Bois (Seine).
1896. **Favrel**, licencié ès-sciences physiques, préparateur à la Faculté de médecine et de pharmacie de Bordeaux (Gironde).
1889. **Feré** (Jules), chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences (Institut chimique), 76, rue Charles VII, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1882. **Fevre** (Albert), chimiste, 24, route de la Borde, Le Vésinet (Seine-et-Oise).
1884. **Figuiet** (Albin), professeur à la Faculté de médecine de Bordeaux (Gironde).
1896. **Fillion** (l'abbé Ph.-J.), professeur à l'Université Laval, à Québec (Canada).
1892. **Fischer** (E.), professeur à l'Université, 35, Georgenstrasse (Berlin). (Allemagne).
1891. **Flavitzky** (Dr F.), professeur à l'Université de Kasan (Russie).
1889. **Fleurent** (E.), professeur remplaçant au Conservatoire national des Arts et Métiers, 47, rue Richer Paris.
1895. **Fonset-Diacon** (Henri), chef des travaux de chimie à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1885. **Forcrand** (R. de), professeur à la Faculté des sciences de Montpellier (Hérault).
1893. **Fournier**, professeur au lycée de Besançon (Doubs).
1896. **Fournier** (D.), chimiste essayeur du commerce, 8, rue Ventura, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1872. **Franchimont** (Dr A.-J.-N.), professeur à l'Université, Rapenburg, 104, à Leyde (Pays-Bas).
1894. **Franck** (Léon), assistant au Laboratoire de chimie de l'Université, Buhlplatz 6 II, à Berne (Suisse).

Date
de
l'admission.

1893. **Gardair** (Aimé), directeur de la Compagnie générale des produits chimiques du Midi, 51, rue Saint-Ferréol, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Gastine**, délégué régional de l'agriculture, 139, boulevard de Longchamp, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1887. **Genvresse**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 7, rue Gambetta, à Besançon (Doubs).
1896. **Gérard** (Dr E.), pharmacien supérieur, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie, 11, rue de Metz, à Toulouse (Haute-Garonne).
1887. **Gigodot et Laprévôté**, 3, rue de Béarn, Lyon (Rhône).
1895. **Gillet** (Camille), docteur ès-sciences, professeur de chimie à l'École supérieure des textiles, à Verviers (Belgique).
1871. **Girard** (de), 3, rue Rebuffy, à Montpellier (Hérault).
1895. **Girard** (Otto), ingénieur chimiste, à Aiseau, par Tamines, arrondissement de Charleroi (Belgique).
1895. **Girardet** (Fernant), 9, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1875. **Giraud**, chimiste, à la Manufacture de Sèvres (Seine-et-Oise).
1894. **Givaudan** (Xavier), fabricant de produits chimiques, 38, quai Fulchiron, à Lyon (Rhône).
1875. **Gladiysz**, directeur des usines de Manto, Lagré et C^{ie}, à Montredon, près Marseille (Bouches-du-Rhône).
1874. **Glaisot**, à Aber Wrac'h (Finistère).
1895. **Gordon** (Dr Antonio de), professeur de physiologie à l'Université de la Havane (Ile de Cuba).
1894. **Gras** (J.), pharmacien, allée de la Liberté, à Cannes (Alpes-Maritimes).
1880. **Græbe** (C.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1877. **Green**, (W. H.), 204, North, 36th Street, à Philadelphie (États-Unis).
1883. **Griffiths** (Dr A.-B.), professeur de chimie et de pharmacie, 12 Knowle Road, Brighton Londres (Angleterre).
1895. **Guérin** (René), chimiste à la Monnaie de Guatemala (Amérique centrale).
1893. **Guérin**, pharmacien, à Evian-les-Bains (Haute-Savoie).
1895. **Guelliot**, pharmacien, à Vouziers (Ardennes).
1883. **Guichard** (P.), chimiste, 31, avenue Jacqueminot, à Meudon (Seine-et-Oise).
1896. **Guinchant**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 177, rue Saint-Jean, à Caen (Calvados).
1874. **Gundelach** (Émile), 28, rue des Poissonniers, à Saint-Denis (Seine).
1883. **Guntz**, professeur à la Faculté des sciences, 9, rue de l'Hospice, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1890. **Guye** (Philippe-A.), professeur à l'Université de Genève (Suisse).
1888. **Guyot** (Alfred), à Gerbecourt, par Haroué (Meurthe-et-Moselle).
1893. **Haddon**, chimiste à la Sucrerie centrale, à Meaux (Seine-et-Marne).
1888. **Hausser**, à Bonny-sur-Loire (Loiret).
1895. **Hakki-Bey** (Ismail), essayeur de la Monnaie, à Constantinople (Turquie).

Date
de
l'admission.

1888. Haefely, à Sainte-Marie-aux-Mines (Alsace).
 1884. Held (A.), professeur à l'École supérieure, de pharmacie, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1894. Héroult, directeur technique de la Société électro-métallurgique, à la Praz, près Modane (Savoie).
 1898. Hilt (Jean), maison Hilt et C^e, à Mâcon (Saône-et-Loire).
 1893. Holleman (A.-F.), professeur à l'Université de Groningue (Pays-Bas).
 1896. Hugouenq (L.), professeur de chimie minérale à la Faculté de médecine, 24, quai de la Guillotière, à Lyon (Rhône).
 1894. Imbert, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
 1884. Istrati, 11, Calera Dorobantilor, à Bucarest (Roumanie).
 1885. Jacquemin (Georges), chimiste, à Malzéville, près Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1892. Jaubert (Dr Georges), 102, route de Carouge, à Genève (Suisse).
 1873. Jeanmaire (P.), chimiste, chez MM. Kœchlin frères, 21, rue d'Altkirch, à Mulhouse (Alsace).
 1892. Johnson (Dr Manuel), professeur à l'Université, Obispo 53, Apartado 486, à la Havane (Cuba).
 1893. Joncoux, pharmacien de 1^{re} classe, 6, rue Vullfran, à Abbeville (Somme).
 1873. Jouvain (A.), pharmacien, à Condé-sur-Noireau (Calvados).
 1891. Juillard, 80, cours d'Erbouville, à Lyon (Rhône).
 1895. Kablukow (Ivan), professeur agrégé au Laboratoire de chimie de l'Université, à Moscou (Russie).
 1888. Kahlbaum (Dr G.), professeur à l'Université de Bâle, 6, Steinvarstadt (Suisse).
 1877. Kienlen (Paul), directeur de la Société française de l'alumine pure, 8, boulevard Saint-Louis, à Aix (Bouches-du-Rhône).
 1896. Kinney (Charles, N.), Drake University des Moines, Iowa Chicago (États-Unis).
 1887. Klebb, chargé de cours à l'École supérieure de pharmacie de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1899. Koch, de la Compagnie d'Aniline, au Tremblay, près Creil (Oise).
 1886. Kœchlin (Horace), 19, avenue du Mont-Riboudet, à Rouen (Seine-Inférieure).
 1888. Kœchlin (Édouard), ingénieur des Arts et Manufactures, à Lœrrach, (Grand-Duché de Bade).
 1888. Kolb, établissement Kuhlmann, à Lille (Nord).
 1894. Kowalski (Joseph de), professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).
 1882. Krause (Dr G.), rédacteur de la *Chemiker Zeitung*, à Cœthen (Anhalt).
 1890. Labesse, professeur suppléant à l'École de médecine, Angers (Maine-et-Loire).
 1895. Lobry de Bruyn (Dr C.-A.), 2, Parkstr 151, à Amsterdam (Hollande).
 1898. Lachaud (Marcel), 2, rue des Carrières, à Charenton (Seine).

Date
de
l'admission.

1869. **Ladenburg**, professeur à l'Université, 48, Kaiser Wilhelmstrasse, Breslau (Allemagne).
1894. **Lambiotte**, à Prémery (Nièvre).
1886. **Lambling**, à la Faculté de médecine et de pharmacie, à Lille (Nord).
1894. **Lamy**, licencié ès-sciences, pharmacien de 1^{re} classe, à l'hôpital maritime de Brest (Finistère).
1896. **Lecoq**, chimiste, à Fesch-le-Chatel (Doubs).
1895. **Ledent** (Marcel), docteur ès-sciences, préparateur à l'Université de Liège (Belgique).
1894. **Lederlen**, directeur de la Blanchisserie de Thaon (Vosges).
1893. **Lefèvre** (Léon), ingénieur, préparateur de chimie à l'École polytechnique, Paris.
1889. **Leleu** (Henri), chimiste en chef des douanes, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1888. **Leloup**, ingénieur à la soudière Solvay et C^{ie}, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Longfeld** (M.-Félix), University of Chicago, à Chicago (Etats-Unis).
1893. **Lenoble** (E.), 28 bis, rue Négrier, à Lille (Nord).
1882. **Lépercq** (Gaston), 3, rue Martin, Lyon (Rhône).
1888. **Lepierre** (Charles), professeur de chimie à l'École industrielle, à Coimbra (Portugal).
1889. **Leriché**, directeur-technique des Établissements de V. Rousselot et C^{ie}, à Château-Renault (Indre-et-Loire).
1890. **Le Royer** (Alexandre), Dr ès sciences, 21, rue Tœpffer, à Genève (Suisse).
1881. **Leser** (Georges), Usine Girard, à Fontaine-sur-Saône (Rhône).
1891. **Lescène**, pharmacien, à Livarot (Calvados).
1875. **Lescœur**, professeur à la Faculté de médecine de Lille, rue des Fleurs, à Lille (Nord).
1896. **Liagre** (Charles), à Boves (Somme).
1890. **Lidoff**, professeur à l'Institut technologique de Kharkoff (Russie).
1890. **Linebarger** (C.-E.), 2601 Calumit av., Chicago (Illinois), Etats-Unis.
1895. **Liotard**, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de France, à Nice (Alpes-Maritimes).
1883. **Longuinine**, docteur honoraire, professeur de thermochimie à l'Université de Moscou (Russie).
1887. **Louise**, professeur à la Faculté des sciences de Caen (Calvados).
1884. **Loviton**, chimiste en chef au Laboratoire des Douanes, à Cette (Hérault).
1896. **Machado** (Virgilio), conseiller, professeur de chimie à l'Institut industriel et commercial, à Lisbonne (Portugal).
1896. **Machado** (Achilles), professeur de chimie à l'École polytechnique, à Lisbonne (Portugal).
1885. **Malbos** (Aimé), à Bessèges (Gard).
1888. **Malhot** (H.), chargé de cours à l'École supérieure des sciences, 7, rue Saint-Augustin, à Alger (Algérie).
1877. **Mallet** (Dr J.-W.), University of Virginia, Albermale C^{ie}, Virginia (Etats-Unis).
1895. **Manceau**, professeur au Collège d'Épernay (Marne).

Date
de
admission.

1890. **Mansion (A.)**, directeur de l'Usine Tancrède, 20, rue de la Haie-Coq, à Aubervilliers (Seine).
1896. **Marcourt (D^r)**, médecin de la marine, à Diego Suarez (Madagascar).
1878. **Margottet**, recteur de l'Université de Lille (Nord).
1891. **Marie**, agrégé à la Faculté de médecine de Toulouse (Haute-Garonne).
1888. **Marquet**, ingénieur des mines, directeur de la soudière Solvay et C^{ie}, usine de Verangeville à Dombasle, par Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1876. **Marsault**, pharmacien, 42, rue Porte-Chartraine, à Blois (Loir-et-Cher).
1886. **Martinon**, 152, cours Lafayette, à Lyon (Rhône).
1889. **Masset**, pharmacien de 1^{re} classe, 78, Grande-Place, à Cambrai (Nord).
1894. **Massol**, professeur à l'École supérieure de pharmacie, à Montpellier (Hérault).
1882. **Masure (Félix)**, pharmacien, 26, avenue Cartault, à Puteaux (Seine).
1891. **Matignon**, maître de conférences à la Faculté des sciences, 89, rue Berthélemy-Delespaul, à Lille (Nord).
1887. **Meslans (Maurice)**, professeur agrégé à l'École supérieure de pharmacie, 9, rue Trouillet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1891. **Meyerhoffer (D^r W.)**, Schwarzschanierstrasse, 20, à Vienne (Autriche).
- Michaud**, 89, avenue de la République, à Aubervilliers (Seine).
1892. **Michel (Edmond)**, préparateur à l'Institut chimique, 9, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1889. **Millery**, chimiste aux hauts fourneaux de Joinville, 33, rue du Moutet, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Minguin**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Nancy (Institut chimique) (Meurthe-et-Moselle).
1888. **Moltensier (D^r J.)**, professeur agrégé à la Faculté de médecine, 3, boulevard Ledru-Rollin, à Montpellier (Hérault).
1889. **Moncour**, pharmacien, avenue Victor-Hugo, à Boulogne-sur-Seine.
1887. **Monnet**, Usine Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
1889. **Monnet**, 16, rue Charles-de-Muyssard, à Lille (Nord).
1888. **Motte**, chimiste, à Dives-sur-Mer (Calvados).
1882. **Mottou (Jean)**, préparateur de chimie à l'École militaire de Bruxelles (Belgique).
1896. **Mourelo (Jose Rodriguez)**, professeur assistant de chimie à l'École centrale des Arts-et-Métiers, 90, Calle de Serrano, à Madrid (Espagne).
1894. **Moureu**, pharmacien, à Biarritz (Basses-Pyrénées).
1890. **Mony**, pharmacien de 1^{re} classe, à Senlis (Oise).
1887. **Müller (J.-A.)**, D^r ès sciences, professeur, 6, rue Michelet, à Mustapha-Alger (Algérie).
1889. **Müller (Paul)**, maître de conférences à la Faculté des sciences, Institut chimique de Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1875. **Naudin**, 119, rue de Paris, Les Lilas (Seine).

Date
de
l'admission.

1873. Nilson (Dr L.-F.), professeur, à Albano, Stockholm (Suède).
 1883. Ordonneau, pharmacien, 15, rue Turner, à Cognac (Charente).
 1888. Ossipoff (Iwan), au laboratoire de chimie de l'Université, à Karkow (Russie).
 1886. Parmentier, professeur à la Faculté des sciences de Clermont Ferrand (Puy-de-Dôme).
 1896. Passy, 8, rue du Saut, à Grasse (Alpes-Maritimes).
 1892. Paul, professeur au Lycée d'Alais (Gard).
 1892. Pannesco, 41, rue Printemps, Cracova (Roumanie).
 1896. Payez, pharmacien, à Guayaquil (République de l'Équateur).
 1896. Pechmann (H. von), professeur de chimie organique à l'Université de Tübingen, Wurtemberg, Wilhelmstrasse, 9 (Allemagne).
 1889. Perré (A.) et fils, stéariniers, à Elbeuf (Seine-Inférieure).
 1893. Perrier (Gustave), chef des Travaux chimiques à la Faculté des sciences et à l'École de médecine de Caen (Calvados).
 1880. Perrussel (Michel), chez MM. Gilliard, Monnet et Carlier, à Saint-Fons, près Lyon (Rhône).
 1883. Pesier, 11, rue de la Viewarde, à Valenciennes (Nord).
 1887. Petit (P.), professeur à la Faculté des sciences, 21, rue Baron-Louis, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1894. Petri, administrateur des mines de Bonawiller (Basse-Alsace).
 1890. Pictet (Amé), 2, Terrasse Saint-Victor, à Genève (Suisse).
 1889. Pillot (Arthur), professeur au lycée de Charleville (Arlennes).
 1889. Pilon frères et Buffet, manufacturiers, à Chantenay-sur-Loire (Loire-Inférieure).
 1896. Platt (Charles), professeur de chimie et de toxicologie au Collège médical Hahnemann, à Philadelphie (États-Unis).
 Plimpton (R.-T.), 23, Landowne Road, S. W. London (Angleterre).
 1879. Pomey, 70, boulevard Saint-Marcel, Paris.
 1894. Pompeô do Amaral (Abelardo), 7, rua du Dr Costa Aguiar Campinas, à Saint-Paulo (Brésil).
 1891. Potylitzine, professeur à l'Institut agronomique et forestière, Novo Alexandria, gouvernement Lublin (Russie).
 1892. Prevost, pharmacien à Gaillon (Eure).
 1895. Pury (Hermann de), professeur à Neuchâtel, Suisse.
 1886. Quantin, directeur de la Station agronomique, 50, rue d'Illiers, à Orléans (Loiret).
 1886. Quessaud (J.), 86, Grande-Rue, à Nogent-sur-Marne (Seine).
 1886. Raoult, membre correspondant de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences, 2, rue des Alpes, Grenoble (Isère).
 1892. Raspiller (Maurice), 4, rue de Bon-Secours, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
 1887. Raulin, professeur à la Faculté des sciences de Lyon (Rhône).
 1872. Reboul (E.), doyen de la Faculté des sciences, 39, allée de Melhan, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
 1894. Recoura, professeur à la Faculté des sciences de Dijon (Côte-d'Or).
 1878. Reverdin (Fr.), 9, rue du Stand, à Genève (Suisse).
 1869. Rey Pailhade (de), 38, rue du Taur, à Toulouse (Haute-Garonne).

Date
de
l'admission.

1888. **Reychler** (Dr Albert), chef des travaux chimiques à l'Université de Bruxelles (Belgique).
1883. **Ricciardi** (Leonardo), professeur de chimie et directeur de l'Institut royal technique, à Girgenti (Sicile).
1878. **Richard** (J.-Auguste), Directeur de la Société céramique 52, Corso Venezia, à Milan (Italie).
1892. **Richard** (Camillo), préparateur à la Faculté des sciences, 1, rue Eugène-Ferry, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1892. **Riché**, à Lisores, par Lyons-la-Forêt (Eure).
1890. **Rietsch**, professeur de chimie à l'École de médecine, 13, rue de la Liberté, à Marseille (Bouches-du-Rhône).
1890. **Rindell** (Arthur), professeur de chimie à l'Institut agronomique, à Mustiala (Finlande).
1895. **Robin** (Pierre), rue du Centre, à Digoin (Saône-et-Loire).
1896. **Rocha** (Joao), préparateur de chimie à l'Institut industriel, à Lisbonne (Portugal).
1887. **Rochefontaine** (Olivier-Hector de), 10, rue Saint-Pierre, à Lyon (Rhône).
1882. **Rocques** (Xavier), expert-chimiste, 11, avenue de Laumière, à Paris.
1888. **Rogier**, pharmacien, à Chauny (Aisne).
1893. **Rojas** (Elias Jimenez), professeur de chimie, Apartado, n° 335, à San José, Costa Rica (Amérique centrale).
1894. **Romburgh** (van), directeur du Laboratoire de chimie de l'État, à Fji-Ken-Meuh, près Buitenzong (Ile de Java).
1895. **Rosenstiehl** (Aug.), 61, route de Saint-Leu, à Enghien (Seine-et-Oise).
1894. **Rossel**, professeur de chimie à l'Université de Berne (Suisse).
1881. **Roussel** (Émile), rue de l'Epeule, 144, à Roubaix (Nord).
1895. **Roussset** (L.), préparateur à la Faculté des Sciences, à Lyon (Rhône).
1883. **Roux** (Léon), professeur à la Faculté des sciences de Poitiers (Vienne).
1899. **Romyer**, préparateur de chimie à la Faculté des sciences, 15, rue Montesquieu, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1884. **Santos** (Ferreira dos), professeur à la Faculté de médecine, 84, rua dos Laranjeiras, à Rio-Janeiro (Brésil).
1874. **Scheurer** (André), au Logelbach, près Colmar (Alsace).
1890. **Schlagdenhauffen**, professeur à l'École de pharmacie, 33, faubourg des Trois-Maisons, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1877. **Schönn**, chimiste, 40, rue de l'Arsenal, à Mulhouse (Alsace).
1890. **Schulten** (de), à Helsingfors (Finlande).
1893. **Secrétaire** (Honoré), préparateur de chimie à la Faculté des sciences de Besançon (Doubs).
1893. **Seiça** (Vicente Jose de), pharmacien en chef des hôpitaux, à Coimbre (Portugal).
1890. **Seignacrest** (Louis), 67, rue Sellier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1891. **Senderens** (J.-B.), professeur à l'Institut catholique, 31, rue Fondavoie, à Toulouse (Haute-Garonne).

- Date
de
l'admission.
1887. **Sestini (Fausto)**, professeur à l'Université de Pise (Italie).
1892. **Seyewetz (A)**, chef des Travaux à l'École de Chimie industrielle de Lyon (Rhône).
1884. **Silva (A. J. Ferreira da)**, professeur à l'École polytechnique de Porto (Portugal).
1895. **Silva (Luiz Rebello da)**, professeur de chimie à l'Institut agronomique de Lisbonne (Portugal).
1895. **Silva (Wenceslau da)**, au Laboratoire de l'École polytechnique, à Porto (Portugal).
1893. **Silverio (Nicasio)**, professeur à l'Université de la Havane (Cuba).
1880. **Simon (Eugène)**, pharmacien de 1^{re} classe, faubourg de France, à Belfort (Haut-Rhin).
1894. **Simon (Victor)**, élève à l'Institut chimique, 33, rue de Rigny, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1863. **Sirand**, pharmacien, 4, rue Vicat, à Grenoble (Isère).
1891. **Sisley (Paul)**, chimiste-coloriste à l'usine Renard-Villet et Bunand, 56, cours Morand, à Lyon (Rhône).
1890. **Soisbault**, pharmacien de 1^{re} classe, à Lannion (Côtes-du-Nord).
1895. **Sousa Gomes (Dr)**, professeur de chimie à l'Université de Goimbre (Portugal).
1883. **Spring (Walthère)**, 32, rue Beckmann, à Liège (Belgique).
1896. **Steiner (Arnold)**, directeur de la fabrique de matières colorantes Sandoz et C^{ie}, à Bâle (Suisse).
1893. **Stokes (Henri-N.)**, professeur à l'Université à Washington (D. C. (États-Unis)).
1887. **Storck (Fritz)**, chimiste, Marungasse 4 neu, à Prague (Bohême).
1888. **Taillandier**, Porte de Sannois, à Argenteuil (Seine-et-Oise).
1891. **Taffe (Henri)**, chimiste de l'octroi, à Nice (Alpes-Maritimes).
1876. **Theye (Dr Carlos)**, ingénieur, apartado n° 710, à la Havane (île de Cuba).
1896. **Thomas-Mamert**, professeur à l'Université de Fribourg (Suisse).
1881. **Tiemann (Dr Ferd.)**, professeur à l'Université, Bendlerstrasse, 18, Berlin W. (Allemagne).
1891. **Timofejew (Dr Wladimir)**, professeur à l'Université de Kharkow (Russie).
1868. **Tollens (Bernh.)**, professeur à l'Université de Göttingen (Allemagne).
1888. **Tournayre**, ingénieur à l'usine de la soudière Solvay et C^{ie}, à Dombasle (Meurthe-et-Moselle).
1896. **Tranquille (Michel)**, ingénieur des Ponts et Chaussées, à Aix (Bouches-du-Rhône).
1894. **Vaillant (Victor)**, à la Faculté des Sciences, 273, rue Nationale, à Lille (Nord).
1895. **Van de Velde (A.)**, assistant à l'Université, 24, rue du Chantier, à Gand (Belgique).
1892. **Varenne**, 58, rue de Paris, à Pantin (Seine).
1885. **Vaudin Lucien**, pharmacien, à Fécamp (Seine-Inférieure).
1830. **Velten**, 32, rue Bernard-des-Bois, à Marseille (Bouches-du-Rhône).

Date
de
l'admission.

1890. **Vézes** (Maurice), maître de conférences à la Faculté des sciences, 15, rue Saubat, à Bordeaux (Gironde).
1895. **Vielle**, pharmacien de 1^{re} classe, ex-interne des hôpitaux de Paris, à Dax (Landes).
1874. **Vignon** (Léo), professeur à l'Université de Lyon (Rhône).
1888. **Ville** (Jules), professeur à la Faculté de médecine de Montpellier (Hérault).
1895. **Vincent** (René), 25, rue Sigisbert-Adam, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1896. **Vincent** (E.), professeur à la Faculté de médecine, à Dijon (Côte-d'Or).
1895. **Violette** (C.), Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Lille, 43, rue Paton, à Lille (Nord).
1887. **Vivier**, à Melun (Seine-et-Marne).
1893. **Wahl** (André), chimiste à la Clayton Aniline C^{ie}, à Clayton-Manchester (Angleterre).
1878. **Wassermann** (M.), 17, rue Phalsbourg, Paris.
1893. **Wehrung** (Paul), à Argenteuil (Seine-et-Oise).
1894. **Weinberg** (G.), Ingénieur-chimiste de la C^{ie} des forges et aciéries de Donetz, à Droujkowka, gouvernement d'Ékaterinoslaw (Russie).
1895. **Weisberg** (J.), ingénieur chimiste, principal de la Société anonyme des Sucreries Henri Say, 28, boulevard Jacquard, à Calais (Pas-de-Calais).
1894. **Welt** (M^{lle} Ida), à l'Université de Genève (Suisse).
1891. **Wempe** (Dr Walter), Kochstrass, 42, Parterre, à Leipzig (Allemagne).
1888. **Werner** (Eugène), professeur à l'Université de Tomsk (Sibérie).
1892. **Werner** (A.), professeur à l'Université de Zurich (Suisse).
1895. **Westerbaan Muurling** (F.), à Krimpen-sur-Ysel (Hollande).
1896. **Whitney** (Dr W. R.), Mass. Institute of technology, Boston mass. (États-Unis).
1877. **Wilde** (P. de), professeur à l'École royale militaire, 82, rue Mercelis, à Bruxelles (Belgique).
1895. **Willemin** (Albert), préparateur à l'Institut chimique, 44, rue Sellier, à Nancy (Meurthe-et-Moselle).
1863. **Winssinger** (Camille), ingénieur des mines, 04, rue Hôtel-des-Monnaies, Saint-Gilles, Bruxelles (Belgique).
1873. **Witthaus**, professor of chemistry and physics, 410, East, 25th Street, à New-York (États-Unis).
1883. **Zaboudski** (C.), capitaine d'artillerie de la garde, professeur à l'école d'artillerie, à Saint-Pétersbourg (Russie).
1886. **Zalocostas**, 15, rue d'Adrien, à Athènes (Grèce).
1884. **Zarifopol**, licencié ès-sciences, à Roman (Roumanie).
1895. **Zorn**, chef des travaux chimiques à la Faculté des sciences de Besançon (Doubs).
1892. **Zlotesco** (Nicolas N.), 90, Strada Isvor, à Bucarest (Roumanie).

***MM. les membres sont instamment priés de donner connaissance au
secrétaire général des changements survenus dans les adresses.***

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

Reconnue établissement d'utilité publique par décret du 27 novembre 1864.)

RAPPORT

DE LA COMMISSION DES FINANCES

MESSIEURS,

Votre commission des finances avait un double rôle à remplir.

Elle devait d'abord examiner les comptes de l'exercice clos au 31 décembre; elle devait ensuite étudier notre situation financière et vous présenter pour 1897 un budget prévisionnel conforme à cette situation. La première de ces deux tâches nous a été singulièrement facile, grâce au dévouement bien connu et à la grande compétence de notre trésorier. Nous n'avons pas eu de peine à constater la parfaite régularité des écritures que nous vous proposons d'approuver conformément au tableau ci-annexé (p. vii).

Dans le cours de notre examen, nous avons fait cependant une remarque sur laquelle nous appelons votre attention. Une de nos plus grosses dépenses est celle qui est relative à la rédaction du *Bulletin*; or, le trésorier ne possède que des reçus des sommes versées à l'éditeur, sans qu'il soit possible de savoir quels sont les rédacteurs qui ont été payés et quelle somme chacun d'eux a touchée. Nous estimons que ces pièces doivent se trouver entre les mains du trésorier pendant l'exercice financier en cours, et passer aux archives après approbation des comptes. Nous vous proposons donc de voter dans ce sens une résolution dont vous trouverez plus loin le texte.

L'examen du budget de 1896 vous montre qu'il se solde par un

II BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

déficit de 10,398 fr. 99 qui, ajouté au déficit de l'exercice précédent, nous crée un passif de 17,812 fr. 15. Ce déficit eût été de 19,102 fr. 15 si une souscription spéciale pour les feuilles supplémentaires n'avait apporté un subside de 1,290 francs.

A quoi tient cet énorme déficit qui atteint la moitié de nos ressources annuelles et menace gravement la prospérité de nos finances ?

Nous nous empressons de constater qu'il n'a pas pour cause une diminution dans la vitalité de notre Société. Les données statistiques que nous mettons sous vos yeux vous montrent que le nombre de nos membres a notablement augmenté l'année passée, comme les années précédentes, malgré les décès, les démissions et les radiations. En 1895, nous avons 827 membres qui se répartissaient ainsi :

Perpétuels	92
Paris	330
Départements	261
Étranger	144
	827

En 1896, 75 nouveaux membres ont été reçus. Par contre, nous enregistrons 6 décès, 14 démissions et 10 radiations, ce qui réduit l'augmentation effective à 45 membres et le nombre total à 873 qui se répartissent ainsi :

Perpétuels	93
Paris	337
Départements	281
Étranger	162
	873

Sous ce rapport, vous le voyez, notre situation est excellente et ne pourra que s'améliorer si l'on en juge par le progrès de notre recrutement dans les deux premiers mois de cette année. Ce n'est donc pas là qu'il faut chercher les causes de nos embarras financiers.

Ces embarras tiennent exclusivement à l'abus immodéré et imprévoyant des feuilles supplémentaires de notre *Bulletin*. Malgré les avis sans cesse répétés de notre trésorier, malgré les avertissements sages de toutes les commissions de finances qui se sont succédé depuis quelques années, une sorte de vertige nous a saisis ;

nous avons continué à voter des crédits sans nous demander quelles ressources pourraient y faire face, espérant tout d'une de ces éventualités incertaines qui, sous forme de legs, de don ou de souscription, sont venues, à plus d'une reprise, combler notre déficit.

Au point de vue historique, il n'est pas sans intérêt de constater que ces ressources inattendues, au lieu de régulariser notre budget, ont fini par le déséquilibrer complètement, et à l'amener petit à petit à un gouffre au bord duquel il est temps de s'arrêter et de réfléchir. En effet, à mesure que nous venait un surcroît d'avoir, nous engagions un surcroît supérieur de dépenses, comptant sur un avoir nouveau qui tardait à venir.

Votre commission estime, et vous estimerez sans doute comme elle, qu'une semblable façon de procéder ne peut durer plus longtemps sous peine de désorganiser les bases mêmes de notre association. Une société scientifique ne peut vivre d'espérances souvent illusoires et de probabilités, qui parfois ne se réalisent pas ; il faut que sa situation aussi bien administrative que financière soit claire et précise.

Ce sont ces considérations qui nous ont guidés dans l'élaboration du projet de budget que nous vous soumettons. Nous avons distribué toutes les dépenses en deux groupes ; les unes sont, en effet, par leur essence même, irréductibles, et ne présentent que de légères variations d'une année à l'autre (abonnements à M. Masson, appointements au secrétaire et à l'agent, loyer, bibliothèque, recouvrements, impressions, etc.) ; les autres, comprenant les frais d'impression et de rédaction des feuilles supplémentaires, doivent être essentiellement variables suivant l'état de nos finances.

Si du total de nos recettes, qui se chiffrent par 34,000 francs environ, on déduit les dépenses obligatoires qui montent à 21,071 francs, on arrive à une somme de 13,000 francs qui peut être affectée aux nécessités de la part des frais du *Bulletin* qui nous incombe.

Ces nécessités sont de deux ordres. Sur les 100 feuilles qui nous sont dues par suite de notre traité avec M. Masson, 75 sont affectées aux mémoires originaux et aux procès-verbaux de nos séances ; les 25 autres sont consacrées aux extraits et ne comportent, par conséquent, qu'une dépense de 80 francs la feuille, soit un total de 2,000 francs. Il reste donc 11,000 francs à consacrer aux feuilles supplémentaires, dont l'impression et la rédaction sont à notre charge.

Telle est, en peu de mots, l'économie de notre projet. Il attribue au *Bulletin* 85 feuilles pour les extraits des travaux français et

étrangers et se chiffre par un excédent de recettes de 200 francs environ.

Les modifications que nous avons introduites concernent d'abord les frais de la rédaction générale du *Bulletin*. Ces frais qui, sous des noms multiples et divers, ont atteint l'année passée une somme dépassant 5,100 francs, et qui étaient proportionnels au nombre des feuilles supplémentaires, nous les avons réunis en un chapitre unique et arrêté à 4,500 francs, rédaction et corrections comprises. Il ne nous appartient pas de vous indiquer l'emploi à faire de cette somme qui peut être attribuée à l'un des secrétaires de la Société plus spécialement chargé de la rédaction du *Bulletin*, ou à un rédacteur pris en dehors du Conseil, comme quelques-uns l'ont proposé. Ce que nous devons vous déclarer de la façon la plus formelle, c'est que cette somme ne peut en aucun cas être dépassée.

La seconde modification consiste dans la séparation complète du budget ordinaire et du budget extraordinaire, et dans la création d'un budget spécial, absolument indépendant, pour la publication de la revue des brevets qui, en vertu d'une décision du Conseil, ne doit en aucun cas grever les ressources de la Société.

Mais l'équilibre ainsi obtenu n'est qu'apparent, car, en dehors de ces dépenses normales, nous avons à faire face à une dette de 18,000 francs environ accumulée par les exercices précédents, et spécialement par le dernier exercice. Pour parer à cette difficulté, plusieurs solutions se présentaient qui ont été examinées une à une et que je vais passer rapidement en revue.

Toucher à la partie aliénable du capital social. Diminuer dans une forte proportion, pendant deux ou trois ans, le nombre de feuilles supplémentaires. Augmenter le prix de la cotisation des membres.

Nous avons estimé qu'il n'était guère possible, sans grand dommage pour notre bonne renommée, de réduire encore la part qui, dans le *Bulletin*, revient à l'analyse des travaux étrangers à la Société. Si l'économie s'impose, elle ne doit pas aboutir à la désorganisation du plus important de nos moyens d'action.

Nous avons jugé, d'autre part, que l'augmentation des cotisations ne pouvait dépendre d'une décision du Conseil; que c'était là une question grave sur laquelle la Société tout entière devait être consultée, et que cette consultation n'aboutirait probablement pas au résultat qu'on attendrait.

Il ne restait donc plus que la réalisation d'une fraction de la partie aliénable de notre capital social. Il est vrai qu'une quatrième

solution s'était présentée au cours de nos délibérations. M. Masson, avec une complaisance que nous nous plaisons à reconnaître, nous avait offert de nous faire une avance de 20,000 francs portant un intérêt de 2 0/0 et remboursable dans quatre ans. Cette combinaison qui présentait d'incontestables avantages, avait l'inconvénient de ne pas être une solution. Notre situation financière ne nous permet pas de prévoir, d'ici à quelques années, des plus-values importantes et nous nous serions trouvés au bout de quatre ans dans le même embarras. Il semble donc, à tous égards, préférable de liquider définitivement et dès à présent un passé regrettable, et d'inaugurer un nouveau régime administratif et financier plus conforme à nos ressources.

Le budget prévisionnel que nous vous présentons pour 1897 se trouve être en équilibre; mais on peut faire plus et arriver petit à petit à reconstituer la somme que nous allons être obligés de prendre sur notre capital. Jusqu'ici, chaque fois qu'on se trouvait devant une difficulté financière, on avait l'habitude de recourir aux souscriptions volontaires. Nous vous proposons cette fois d'organiser aussi largement que possible le système de la collaboration gratuite. Nous ne nous serions pas arrêtés à cette idée qui, au premier abord, peut paraître chimérique, si nous n'étions assurés, dès à présent, du concours de plusieurs membres de la Société se chargeant de tous les extraits relatifs à la chimie minérale et générale. D'autres pourront suivre cet exemple et alléger d'autant nos charges. Pour ne parler que de cette partie du *Bulletin*, jusqu'ici fort négligée et pour laquelle nous avons des promesses fermes, elle pourra être organisée, sans qu'il nous coûte rien, sitôt que le Conseil aura voté un appel au dévouement de tous. Or, la rédaction des travaux de chimie minérale forme en général le quart de la rédaction totale; si l'on remarque que cette partie de la chimie doit être notablement étendue, on peut estimer à 25 feuilles les extraits gratuits de cette année, ce qui constituera une économie de 2,000 francs qui, joints aux 200 francs de l'excédent de recettes et à l'augmentation due aux cotisations de membres nouveaux et non prévue au budget des recettes, donne une somme d'environ 2,500 francs.

Mais si un certain nombre de savants hautement compétents viennent ainsi nous apporter leur dévouement et prêter leur précieux concours, ils ne le font qu'à une condition qu'ils ont tous très nettement formulée; ils désirent que les économies réalisées ne deviennent pas une fois encore l'occasion de nouvelles dépenses. Ils veulent bien nous aider à sortir de l'impasse financière dans

laquelle nous nous trouvons; ils ne tiennent pas à être la cause, même indirecte, d'un plus grand déficit.

C'est sur le bénéfice de ces observations que nous vous présentons les comptes de l'exercice passé et le budget prévisionnel pour l'année en cours, en le faisant suivre d'un certain nombre de propositions qui en sont la conséquence nécessaire.

Nous proposons donc au Conseil :

1° D'approuver les comptes du trésorier pour l'exercice 1896, qui se montent en dépenses à 45,120 fr. 04 ;

2° De décider que dorénavant toutes les pièces comptables et, spécialement, les reçus des rédacteurs, ou un double de ces reçus, soient remis au trésorier, qui les déposera aux Archives après la clôture de l'exercice ;

3° D'approuver le budget prévisionnel pour 1897, se soldant par un excédent de recettes de 197 fr. 75 ;

4° D'autoriser le trésorier à vendre un nombre de titres suffisant pour couvrir : a) le déficit de l'exercice 1896 ; b) les dépenses engagées avant le 1^{er} mai 1897 et excédant les données inscrites au budget prévisionnel, soit un total d'environ 21,000 francs.

5° De faire appel à tous les membres de la Société, les invitant à concourir à l'organisation d'un service de collaboration gratuite ;

6° De décider que les économies réalisées de ce chef ne pourront en aucun cas servir à augmenter le *nombre de feuilles supplémentaires prévues au budget*, et devront être converties en capital jusqu'à concurrence de la somme de 21,000 francs.

Les Membres de la Commission :

HERRAN, LE CHATELIER, WYROUBOFF, *rapporteur.*

COMPTES DE L'EXERCICE 1896

Recettes ordinaires.

	fr.	c.
Cotisations perçues en 1896.....	18 943	75
Cotisation de la C ^{ie} parisienne des couleurs d'aniline (section industrielle).....	80	»
Arrérages des rentes sur l'État.....	1 680	»
Intérêts des obligations de chemins de fer :		
Lyon.....	5 097	60
Orléans.....	1 161	60
Est.....	2 036	40
} - 8 289 60		
Redevance payée par M. Masson pour 400 abon- nements en dehors de la Société (à 9 fr., dr. nouv.).	3 600	»
Vente de 1 table, 1 ^{re} série (à 15 fr.)..	15	»
Vente de 3 tables, 2 ^e série (à 20 fr.)..	60	»
Vente de 7 tables, 3 ^e série (à 24 fr.)..	168	»
Le tiers du produit des annonces.....	63	»
TOTAL.....	32 899	35

COMPT. MASSON.

Recettes extraordinaires.

Don de M. Herran.....	500	»	
Souscription pour la publication des bre- vets.....	800	»	
Souscription pour les feuilles supplémen- taires.....	1 290	»	3 593 50
Remboursement Kœrntzer (extraits).....	17	40	
2 jetons vendus.....	2	»	
Remboursement de 2 obligations du che- min de fer d'Orléans.....	984	10	
TOTAL des recettes..	36 492	85	

Dépenses ordinaires.

Appointements du secrétaire général	2 400 »	} 3 700 ^{fr.} ^{c.} »
— de l'agent	1 000 »	
— du bibliothécaire	300 »	
Loyer de la salle des séances		770 »
Location de la salle de la Société d'encou-		
ragement	80 »	} 135 »
Gratification au concierge	5 »	
Indemnité aux garçons de bureau de la		
Sorbonne	50 »	
Gratifications à l'agent	100 »	} 150 »
— au concierge	40 »	
— au facteur de la poste	10 »	
Remboursement d'affranchissement et de frais divers :		
A M. Béhal	420 »	} 630 35
A M. Sandoz	210 35	
Timbres pour quittances		62 30
Frais de recouvrement par la poste		191 25
Timbres-poste (trésorier)		8 »
Payé à M. Schneider pour rédaction de la table 1895		
(9 ^{frs} 53 à 100 fr.)		953 »
Honoraires de rédaction payée à M. Kœrntzer		17 40
Prix Nicolas Leblanc payé à M. Bertrand		500 »
Factures : Duseaux (500 jetons d'alumin.)	45 »	} 690 »
— Allez (coffret)	17 60	
— Vialfont (100 étuis p ^r diplômes)	15 »	
— Legeay, imprimeur (89; 148,50)	237 50	
— Buttner Thierry (310 diplômes)	270 65	
— Couronne pour les obsèques de		
M. Combes	100 »	
— Gravure de médaille (2,15; 2,10)	4 25	
Remboursement à M. Séguin d'une cotisation payée		
deux fois		36 10
COMPTÉ MASSON.	550 abonnements servis aux socié-	} 9 610 »
	taires (à 14 fr.)	
	25 abonnements servis aux socié-	
	taires (à 12 fr.)	
	300 »	
	25 abonnements servis aux socié-	} 250 »
	taires (à 10 fr.)	
	170 abonnements servis aux socié-	} 1 360 »
	taires (à 8 fr.)	
A reporter		17 453 40

RAPPORT DE LA COMMISSION DES FINANCES.

IX

	fr.	c.
<i>Report</i>	17 458	40
Frais de distribution à l'étranger..	787	10
124 feuilles supplémentaires (à 100 fr.).....	12 400	»
Frais de rédaction (1 ^{er} semestre).....	7 120	50
— (2 ^e semestre).....	6 504	55
Procès-verbaux des séances.....	250	»
Avis du trésorier.....	10	»
Tirages à part.....	500	»
Planche Prodeur.....	144	50
TOTAL	45 120	05

Compte Masson (suite).

Dépenses extraordinaires.

Achat de 4 obligations du chemin de fer d'Orléans.....	1 770	55	}	1 771	80
Frais.....	1	25			
TOTAL des dépenses	46 891	85			

Déficit de l'année 1895.....	7 413	16
Déficit pour 1896.....	10 399	»
TOTAL du déficit	17 812	15

Jetons de présence.

Jetons en caisse au 1 ^{er} janvier 1896.....	530
Jetons reçus en paiement dans l'année.....	642
Emission de jetons en aluminium.....	500
TOTAL	1672
Jetons distribués en 1896.....	714
Jetons en caisse au 31 décembre 1896.....	958
TOTAL	1672

Titres possédés au 31 décembre 1896.

354 obligations du chemin de fer de Lyon,			
82 — — — d'Orléans,			
141 — — — de l'Est,			
Donnant un revenu annuel de.....	fr.	c.	
Rentes sur l'État.....	8 289	60	
	1 680	»	
TOTAL	9 969	60	

BUDGET PRÉVISIONNEL POUR 1897

I. — BUDGET ORDINAIRE.

Recettes.

	fr.	c.
Cotisations.....	19 000	»
Revenu du capital social.....	9 969	»
Redevance de M. Masson.....	3 700	»
Vente des tables.....	200	»
Corrections payées par M. Masson.....	1 200	»
TOTAL des recettes.....	34 069	»

Dépenses.

A

	fr.	c.
Abonnements à M. Masson.....	9 610	»
Rédaction générale et corrections.....	4 500	»
Agent.....	1 100	»
Bibliothèque.....	1 200	»
Table annuelle à M. Schneider.....	1 156	25
A valoir sur la table décennale.....	300	»
Loyer et concierge.....	805	»
Distribution du bulletin à l'étranger.....	750	»
Affranchissements et divers.....	650	»
Imprimés.....	300	»
Prix Leblanc.....	250	»
Procès-verbaux des séances.....	250	»
Frais de recouvrement.....	200	»
TOTAL.....	21 071	25

B

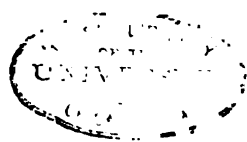
25 feuilles du Bulletin (à 80 fr.).....	2 000	»
60 feuilles (à 180 fr.).....	10 800	»
Excédent de recettes.....	197	75
TOTAL des dépenses.....	34 069	»

II. — BUDGET EXTRAORDINAIRE.

Recettes.		
Don de M. Herran..	fr.	c.
	500	»
Dépenses.		
Tirages à part (forfait).....	500	»

III. — BUDGET SPÉCIAL.

Recettes.		
Dons recueillis pour la publication de la revue des brevets.	fr.	c.
	800	»





A.COMBES

1858-1896

Imp Ch. Wittmann

Hellög Dujardin

NOTICE
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX
DE
ALPHONSE COMBES
PAR
CH. FRIEDEL
Membre de l'Institut.

Le dimanche 1 de novembre 1896, les membres de la Société apprirent avec un douloureux étonnement qu'Alphonse Combes, ancien président de la Société, avait été enlevé, sans que l'on pût lui prévoir un tel coup, par une mort foudroyante. Aux membres de la Faculté des sciences, représentée par son doyen et par ses braves professeurs et maîtres de conférences, les membres de la Société se pressaient, profondément émus de la nouvelle. La France venait de faire d'un de ses représentants les plus éminents et les plus distingués. Parmi les couronnes et palmes de ce recueil, on remarquait celle envoyée par le Sénat espagnol, ancien président de la Société, en l'honneur de son père, M. Moissan, alors éloigné de Paris, prenant la peine de compiler les beaux travaux d'Alphonse Combes, le remerciant pour les services rendus par lui à la Société, et pour exprimer ses sentiments de regret et de deuil qui pénétraient tous ses

serpents à mon tour, l'ayant vu avancer auprès de la science et sûr dans la carrière scientifique, ayant été témoin de ses efforts et de ses succès, ayant appris, dans un moment, à connaître ses qualités de cœur et d'esprit et à regretter cette perte irréparable, de lui rendre justice, de chercher à faire revivre, autant qu'il me sera possible, non seulement l'auteur de beaux travaux qui conserveront



Portrait of
Mr. J. H. H. H.

NOTICE
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX
DE
ALPHONSE COMBES
PAR
CH. FRIEDEL
Membre de l'Institut.

Au commencement de novembre 1896, les membres de la Société chimique apprenaient avec un douloureux étonnement qu'Alphonse Combes, ancien président de la Société, avait été enlevé, sans que rien permit de prévoir un tel coup, par une mort foudroyante. Aux obsèques, outre la Faculté des sciences, représentée par son doyen et par de nombreux professeurs et maîtres de conférences, les membres de la Société se pressaient, profondément émus de la perte que la science française venait de faire d'un de ses représentants les plus jeunes et les plus distingués. Parmi les couronnes déposées sur le cercueil, on remarquait celle envoyée par la Société, et M. Maquenne, ancien président de la Société, en l'absence du président, M. Moissan, alors éloigné de Paris, prenait la parole pour rappeler les beaux travaux d'Alphonse Combes, le souvenir des services rendus par lui à la Société, et pour exprimer les sentiments de regret et de deuil qui pénétraient tous ses membres.

Qu'il me soit permis à mon tour, l'ayant vu avancer auprès de moi d'un pas rapide et sûr dans la carrière scientifique, ayant été le témoin de ses efforts et de ses succès, ayant appris, dans un contact journalier, à connaître ses qualités de cœur et d'esprit et pleurant aujourd'hui cette perte irréparable, de lui rendre justice, moi aussi, et de chercher à faire revivre, autant qu'il me sera possible, non seulement l'auteur de beaux travaux qui conserveront

son nom dans la science, mais l'homme charmant et bon, distingué et délicat, qu'ont apprécié et aimé tous ceux qui ont été en relation avec lui.

Alphonse-Edmond Combes, né à Saint-Hippolyte-du-Fort (Gard), en octobre 1858, était fils d'un magistrat distingué, qui mourut jeune, lui aussi, en 1873.

Son grand-père, Charles Combes, l'ingénieur et savant bien connu, fut membre de la section de mécanique à l'Académie des sciences et resta directeur de l'École nationale des mines jusqu'à sa mort, survenue en 1872, au moment où il avait atteint la limite d'âge qui le mettait à la retraite. Quand il perdit ainsi ses guides naturels, Alphonse était bien jeune pour avoir pu éprouver profondément leur influence ; néanmoins, on retrouve chez lui, à côté des goûts littéraires de son père, l'aptitude aux travaux scientifiques que son grand-père savait allier à l'amour des lettres.

Il acheva à Paris, aux lycées Saint-Louis et Fontanes, les études commencées en province et fut reçu, en 1879, à l'École polytechnique. A sa sortie, une dureté d'ouïe qui l'avait empêché déjà d'être admis à l'École normale, le priva de suivre la carrière militaire, pour laquelle il avait alors du goût, comme beaucoup de jeunes gens.

A défaut de celle-ci, il fut attiré par la chimie et se trouva dès lors dans sa véritable voie ; il entra au laboratoire de Wurtz, dont il fut bientôt un des meilleurs élèves. Il y resta jusqu'à la mort du Maître (1884), devint pendant quelque temps préparateur aux travaux pratiques de la Faculté de médecine, puis remplaça son compagnon de laboratoire et ami, M. G. Griner, comme préparateur particulier auprès du professeur de chimie organique de la Faculté des sciences.

Il remplit ces fonctions avec beaucoup d'intelligence, d'habileté et de zèle jusqu'au moment où, G. Salet ayant obtenu d'abandonner les conférences de chimie organique qu'il faisait à la Faculté depuis l'époque de la création des maîtres de conférences, pour se consacrer plus complètement à l'enseignement de la chimie physique, il fut chargé de le remplacer. A la mort de Salet, survenue malheureusement bien peu de temps après, Combes fut nommé maître de conférences et remplit ses fonctions avec une grande distinction et un réel succès. Il avait à un haut degré les qualités qui font le professeur : clarté dans les idées, élégance naturelle et charme dans la diction, avec une parfaite connaissance du sujet, qu'il ne traitait jamais sans une sérieuse préparation.

Avant d'être maître de conférences, il avait d'ailleurs fait pendant plusieurs années à la Sorbonne des cours libres, bien suivis, sur divers sujets de chimie organique, tels que les bases pyridiques et quinoléiques, les matières colorantes artificielles, etc.

Il était aussi habile expérimentateur que professeur distingué, et il lui arriva rarement de toucher à une question de chimie sans en tirer des résultats importants, remarquables par leur netteté et par la manière concluante dont ils étaient établis.

On peut en juger par l'analyse que nous allons donner de ses principaux travaux :

Sur le prétendu composé AzH^3 . — La première note publiée par lui est relative à un travail de vérification exécuté à la demande de son maître Wurtz, pour contrôler une assertion émise par un chimiste un peu trop hardi dans ses affirmations.

D'après celui-ci, l'oxydation de l'oxalate d'ammoniaque par le permanganate de potassium aurait fourni un composé AzH^3 , ou plutôt Az^3H^4 . La vérification était d'autant plus nécessaire que la théorie indiquait comme probable l'existence de ce corps, l'hydrazine, dont on connaissait déjà plusieurs dérivés et dont la production a été réalisée depuis, mais dans des conditions tout à fait différentes, par M. Curtius. Les expériences de Combes ont montré que, dans les conditions indiquées, on ne peut isoler que de l'ammoniaque.

Base dérivée de l'aldéhyde crotonique. — Il a décrit ensuite une base oxygénée dérivée de l'aldéhyde crotonique et qui s'obtient par l'action du gaz ammoniac sec sur une solution d'aldéhyde crotonique dans l'éther anhydre fortement refroidi. Cette base est un beau corps qui donne un hydrate et plusieurs autres dérivés bien cristallisés.

Action du chloral sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. — C'est en 1884 qu'il entra dans la voie, qui fut si féconde pour lui, des synthèses faites au moyen du chlorure d'aluminium. Il commença par faire réagir le chloral sur le benzène en présence de cet agent. Il obtint ainsi un composé qui n'est pas, comme on pouvait s'y attendre, l'aldéhyde de l'acide triphénylacétique, mais une combinaison, distillable dans le vide, d'aldéhyde dichlorophénylacétique et d'acide chlorhydrique.

L'oxydation de cette aldéhyde fournit l'acide correspondant, l'acide dichlorophénylacétique.

Si l'on cherche à pousser plus loin la réaction du benzène, c'est

un corps solide, cristallisable, fondant à 205°, que l'on obtient. Il a la composition du triphényléthane.

Action du chlorure d'aluminium sur les chlorures d'acides. — L'importance du précédent travail consiste principalement en ce qu'il conduisit A. Combes à s'occuper de l'action du chlorure d'aluminium sur les chlorures d'acides et à découvrir ainsi les premières synthèses régulières faites avec cet agent dans la série grasse. En même temps, il obtint un corps de propriétés particulièrement intéressantes et d'une fécondité extrême de réactions, l'acétylacétone.

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'aluminium à du chlorure d'acétyle maintenu à une température de 45 à 50°, on voit se produire un vif dégagement d'acide chlorhydrique et se former un corps solide blanc à structure cristalline, si l'on a eu soin d'ajouter une certaine quantité d'un liquide inerte, tel que le chloroforme ou le sulfure de carbone.

Le corps blanc, facile à séparer du liquide, est formé par l'union de 1 molécule de chlorure d'aluminium (AlCl_3) avec 3 molécules de chlorure d'acétyle, avec élimination de 2 molécules d'acide chlorhydrique.

En projetant ce corps dans un excès d'eau, on obtient une solution limpide, peu colorée, qui abandonne au chloroforme un liquide bouillant à 136-137°, soluble dans l'eau en toute proportion et renfermant $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^2$. C'est l'acétylacétone ou pentanedione 2.4, c'est-à-dire la dicétone β la plus simple.

Elle a pris naissance aux dépens du composé aluminique avec dégagement d'acide carbonique. Ce dégagement, facile à mettre en évidence dans le traitement par l'eau, n'a pas lieu lorsqu'on met le composé aluminique en contact, non plus avec l'eau, mais avec un alcool. Dans ce cas, il se produit l'éther d'un acide renfermant un atome de carbone de plus que l'acétylacétone, un éther diacétylacétique $(\text{CH}^3\text{CO})^2 = \text{CH} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^3$. L'acide lui-même n'est pas stable.

Il en est d'ailleurs de même de l'acétylacétone lorsqu'elle est mise en présence des alcalis. Elle se dédouble alors en acétate alcalin et acétone. Mais ce que ce composé présente surtout de remarquable, ce sont les propriétés spéciales du groupement CH^3 qu'il renferme, compris entre deux groupes CO, dont le voisinage change entièrement le caractère des atomes d'hydrogène qui y sont contenus. Ces atomes d'hydrogène, l'un d'abord, le deuxième ensuite, dans certaines conditions, ont acquis la propriété d'être

remplaçables par des valences métalliques. C'est ainsi que l'acétylacétone est attaquée par le sodium métallique en donnant l'acétylacétone sodée. Le même composé, très peu soluble dans l'alcool, s'obtient d'ailleurs facilement en ajoutant à une solution d'acétylacétone dans l'alcool absolu une autre solution renfermant une quantité correspondante d'alcool sodé. Lorsqu'on ajoute l'acétylacétone à une solution d'acétate de cuivre, on voit se produire rapidement un précipité en fines aiguilles d'un joli bleu clair d'acétylacétone cuprique, soluble dans le chloroforme et y cristallisant en belles aiguilles d'un bleu plus foncé. Le chlorure et le sulfate de cuivre eux aussi sont décomposés par l'acétylacétone en donnant le même précipité cristallin bleu clair. Avec un sel ferrique, on obtient une coloration d'un rouge intense et, par évaporation de la solution, de beaux cristaux rouges isomorphes avec ceux que donne l'alumine.

Ce n'est pas tout : l'acétylacétone, qui ne renferme pourtant pas le groupement caractéristique de la fonction acide, se comporte néanmoins, dans beaucoup de cas, comme un acide, décompose tous les carbonates, par exemple ceux de sodium, de magnésium, de fer, etc., pour donner les acétylacétonates correspondants.

Combes a déterminé la chaleur de saturation de l'acétylacétone par la potasse et trouve qu'elle est de $10^{\text{cal}},95$ à 13° pour le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de potassium ; une deuxième molécule de potasse (KOH) ajoutée à la solution ne produit plus aucun effet thermique. Quant à la chaleur de formation de l'acétylacétone cuprique, elle est plus grande que celle de l'acétate et du chlorure de cuivre.

Les composés métalliques de l'acétylacétone, et en particulier celui de sodium, se prêtent à une foule de synthèses dont les plus simples résultent de l'action des iodures alcooliques sur l'acétylacétone sodée. Il y a remplacement du sodium par le radical alcoolique et formation, par exemple, avec l'iodure d'éthyle, de l'éthylacétylacétone, dans laquelle, ainsi que le prouvent les réactions que nous allons indiquer, l'éthyle est fixé directement sur le carbone central de l'acétylacétone, ce qui permet de conclure que le sodium l'était de même.

Si maintenant on prend cette éthylacétylacétone, on trouve qu'elle renferme encore un atome d'hydrogène remplaçable par du sodium, et par suite, par un radical alcoolique quelconque. Par exemple, de l'éthylacétylacétone on peut donc dériver une diéthylacétylacétone. Or, les acétylacétones substituées conservent la propriété que possède l'acétylacétone d'être décomposée par les alcalis en excès en acétate alcalin et acétone ; leur décomposition





A.COMBES

1858-1896

Imp Ch. Wittmann

Helbig Dujardin

NOTICE

ET LES TRAVAUX

ALPHONSE

COMBES

Le dimanche de novembre 1896, les membres de la Société apprenaient avec un douloureux étonnement qu'Alphonse Combes, ancien président de la Société, avait été emporté, sans qu'on pût prévoir un tel coup, par une mort foudroyante. Au moment où la Faculté des sciences, représentée par son doyen et de nombreux professeurs et maîtres de conférences, les membres de la Société se pressaient, profondément émus de la perte que la science française venait de faire d'un de ses représentants les plus jeunes et les plus distingués. Parmi les couronnes déposées sur le cercueil, en remarquant celle envoyée par la Société et M. Maquenne, ancien président de la Société, en l'absence du président, M. Mossan, alors éloigné de Paris, prenant la parole pour rappeler les beaux travaux d'Alphonse Combes, le souvenir des services rendus par lui à la Société, et pour exprimer les sentiments de regret et de deuil qui pénétraient tous ses membres.

Il me soit permis à mon tour, l'ayant vu avancer avec rapidité et sûreté dans la carrière scientifique, ayant été témoin de ses efforts et de ses succès, ayant appris, dans un travailleur, à connaître ses qualités de cœur et d'esprit et aujourd'hui cette perte irréparable, de lui rendre justice, de lui et de chercher à faire revivre, autant qu'il me sera possible, non seulement l'auteur de beaux travaux qui nous avertont

CH^3 ne sont pas touchés, pas plus que ne l'est l'atome d'hydrogène du groupe CO^3H quand on chlore un acide.

L'exactitude de la formule attribuée au dérivé hexachloré résulte du dédoublement de celui-ci par la potasse, qui le transforme en trichloracétone et trichloracétate de potassium.

Par contre, si, au lieu de chlore, on emploie comme agent chlorurant le chlorure de sulfuryle, ainsi que l'ont fait pour l'éther acétylacétique MM. Genvresse et Allihn, c'est un atome d'hydrogène du groupe CH^3 que l'on remplace par un atome de chlore et l'on obtient le dérivé $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CHCl}.\text{CO}.\text{CH}^3$. Celui-ci est mélangé d'une certaine quantité du corps $\text{CH}^3\text{CO}.\text{CCl}^3.\text{CO}.\text{CH}^3$, qu'il est d'ailleurs facile d'en séparer. En effet, ce dernier ne renferme plus d'hydrogène remplaçable par un métal et ne peut pas donner de dérivé cuprique au contact de l'acétate de cuivre. Le dérivé monochloré, au contraire, fournit un beau composé vert pâle, qu'il suffit de laver à l'eau et à l'alcool, puis, de traiter par l'acide sulfurique étendu, en reprenant ensuite par l'éther. On isole ainsi un composé qui a bien la formule indiquée ci-dessus; et, traité à son tour par le chlorure de sulfuryle, il donne un composé bichloré ne fournissant aucun dérivé métallique avec l'acétate de cuivre.

Le dérivé monochloré, lorsqu'on le traite par l'acétate de potassium, en solution alcoolique, fournit un éther acétique $\text{C}^3\text{H}^5\text{O}^3$, qui est celui de l'acétol $\text{CH}^3.\text{CO}.\text{CH}^3\text{OH}$. Dans cette réaction, l'acétylacétone a été dédoubleée et a donné, en même temps que le corps précédent, de l'acétate d'éthyle. On peut éviter ce dédoublement et obtenir le dérivé direct de l'acétylacétone monochlorée en se servant d'acide acétique comme dissolvant au lieu d'alcool.

Lorsqu'on traite le produit par l'acétate de cuivre, on voit se former de jolis cristaux d'un vert foncé, qui ne sont autre chose que le dérivé cuprique de l'éther acétique du diacétylcarbinol.

L'éther lui-même peut être isolé par l'action de l'acide sulfurique étendu. Il est très réducteur et en même temps assez acide pour décomposer les carbonates.

Mais il n'a pas été possible d'en dériver l'alcool correspondant, dont les caractères auraient été fort intéressants à étudier : le diacétylcarbinol $(\text{CH}^3.\text{CO})^2=\text{CHOH}$ se décompose dans la saponification.

Hydrogénation de l'acétylacétone. — Etant deux fois acétone, l'acétylacétone doit pouvoir fixer deux fois 2 atomes d'hydrogène

pour donner un glycol. C'est en effet ce qui a lieu lorsqu'on fait agir sur elle l'hydrogène naissant en milieu acide ; on obtient le pentanediol-2.4, glycol amylique bisecondaire. Il se produit en même temps un alcool tétratomique ou plutôt un anhydride d'un tel alcool $C^{10}H^{18}O^3$, qui doit renfermer un anneau hexaméthylénique. L'alcool lui-même est à l'acétylacétone ce que la pinacone est à l'acétone.

Par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acétylacétone, on obtient le pentane. En poussant la réaction moins loin, c'est à deux iodures qu'on donne naissance : l'iodopentane-2 et le diiodopentane.

Action de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine sur l'acétylacétone. — L'hydroxylamine réagit sur l'acétylacétone en donnant une monoxime bouillant à $149^{\circ},5$ et une dioxime, ou plutôt l'anhydride de celle-ci fusible à 150° .

Avec la phénylhydrazine, il se produit une combinaison bouillant à 270° et renfermant 1 molécule de chacun des deux composants, avec élimination de 2 molécules d'eau. Ce n'est autre chose qu'un diméthylphénylpyrazol $C^{14}H^{13}Az^2$.

Action du perchlorure de phosphore sur l'acétylacétone. — Si l'action de l'hydroxylamine montre l'égalité des deux groupes acétoniques CO contenus dans l'acétylacétone, il en est de même de celle du perchlorure de phosphore. Celle-ci se produit à froid avec élimination de 2 molécules d'acide chlorhydrique ; il reste, après traitement par la glace, un composé $C^5H^6Cl^2$, qui est un pentanediène dichloré susceptible de fixer 4 atomes de brome.

On sait que, lorsqu'on attaque l'acétone par le perchlorure de phosphore, en même temps que le méthylchloracétol, ou propane dichloré-2.2, il se produit une certaine quantité du chloro-2-propylène par une réaction tout à fait analogue à celle qui vient d'être indiquée pour l'acétylacétone.

Par l'action de la potasse alcoolique à 100° , on obtient un composé C^7H^{10} , qui a les propriétés des carbures acétyléniques et qui renferme, outre le groupe $-C\equiv CH$, caractéristique de la fonction acétylénique, un groupe $-OC^2H^5$ s'étant substitué à un atome de chlore. C'est donc le corps $CH\equiv C-CH^2-C(OC^2H^5)=CH^2$.

En même temps, il se forme une petite quantité d'un liquide contenu dans les parties qui ont passé à la distillation avant 100° , qui donne avec le nitrate d'argent ammoniacal des paillettes nacrées d'un jaune d'or et qui est évidemment le carbure biacétylénique $CH\equiv C-CH^2-C\equiv CH$, le pentanediène.

un corps solide, cristallisable, fondant à 205°, que l'on obtient. Il a la composition du triphényléthane.

Action du chlorure d'aluminium sur les chlorures d'acides. — L'importance du précédent travail consiste principalement en ce qu'il conduisit A. Combes à s'occuper de l'action du chlorure d'aluminium sur les chlorures d'acides et à découvrir ainsi les premières synthèses régulières faites avec cet agent dans la série grasse. En même temps, il obtint un corps de propriétés particulièrement intéressantes et d'une fécondité extrême de réactions, l'acétylacétone.

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'aluminium à du chlorure d'acétyle maintenu à une température de 45 à 50°, on voit se produire un vif dégagement d'acide chlorhydrique et se former un corps solide blanc à structure cristalline, si l'on a eu soin d'ajouter une certaine quantité d'un liquide inerte, tel que le chloroforme ou le sulfure de carbone.

Le corps blanc, facile à séparer du liquide, est formé par l'union de 1 molécule de chlorure d'aluminium (AlCl_3) avec 3 molécules de chlorure d'acétyle, avec élimination de 2 molécules d'acide chlorhydrique.

En projetant ce corps dans un excès d'eau, on obtient une solution limpide, peu colorée, qui abandonne au chloroforme un liquide bouillant à 136-137°, soluble dans l'eau en toute proportion et renfermant $\text{C}^5\text{H}_8\text{O}_2$. C'est l'acétylacétone ou pentanedione 2.4, c'est-à-dire la dicétone β la plus simple.

Elle a pris naissance aux dépens du composé aluminique avec dégagement d'acide carbonique. Ce dégagement, facile à mettre en évidence dans le traitement par l'eau, n'a pas lieu lorsqu'on met le composé aluminique en contact, non plus avec l'eau, mais avec un alcool. Dans ce cas, il se produit l'éther d'un acide renfermant un atome de carbone de plus que l'acétylacétone, un éther diacétylacétique $(\text{CH}^3\text{CO})_2 = \text{CH} - \text{CO} \cdot \text{C}^2\text{H}^5$. L'acide lui-même n'est pas stable.

Il en est d'ailleurs de même de l'acétylacétone lorsqu'elle est mise en présence des alcalis. Elle se dédouble alors en acétate alcalin et acétone. Mais ce que ce composé présente surtout de remarquable, ce sont les propriétés spéciales du groupement CH^3 qu'il renferme, compris entre deux groupes CO, dont le voisinage change entièrement le caractère des atomes d'hydrogène qui y sont contenus. Ces atomes d'hydrogène, l'un d'abord, le deuxième ensuite, dans certaines conditions, ont acquis la propriété d'être

remplaçables par des valences métalliques. C'est ainsi que l'acétylacétone est attaquée par le sodium métallique en donnant l'acétylacétone sodée. Le même composé, très peu soluble dans l'alcool, s'obtient d'ailleurs facilement en ajoutant à une solution d'acétylacétone dans l'alcool absolu une autre solution renfermant une quantité correspondante d'alcool sodé. Lorsqu'on ajoute l'acétylacétone à une solution d'acétate de cuivre, on voit se produire rapidement un précipité en fines aiguilles d'un joli bleu clair d'acétylacétone cuprique, soluble dans le chloroforme et y cristallisant en belles aiguilles d'un bleu plus foncé. Le chlorure et le sulfate de cuivre eux aussi sont décomposés par l'acétylacétone en donnant le même précipité cristallin bleu clair. Avec un sel ferrique, on obtient une coloration d'un rouge intense et, par évaporation de la solution, de beaux cristaux rouges isomorphes avec ceux que donne l'alumine.

Ce n'est pas tout : l'acétylacétone, qui ne renferme pourtant pas le groupement caractéristique de la fonction acide, se comporte néanmoins, dans beaucoup de cas, comme un acide, décompose tous les carbonates, par exemple ceux de sodium, de magnésium, de fer, etc., pour donner les acétylacétonates correspondants.

Combes a déterminé la chaleur de saturation de l'acétylacétone par la potasse et trouve qu'elle est de $10^{\text{cal}},95$ à 13° pour le remplacement d'un atome d'hydrogène par un atome de potassium; une deuxième molécule de potasse (KOH) ajoutée à la solution ne produit plus aucun effet thermique. Quant à la chaleur de formation de l'acétylacétone cuprique, elle est plus grande que celle de l'acétate et du chlorure de cuivre.

Les composés métalliques de l'acétylacétone, et en particulier celui de sodium, se prêtent à une foule de synthèses dont les plus simples résultent de l'action des iodures alcooliques sur l'acétylacétone sodée. Il y a remplacement du sodium par le radical alcoolique et formation, par exemple, avec l'iodure d'éthyle, de l'éthylacétylacétone, dans laquelle, ainsi que le prouvent les réactions que nous allons indiquer, l'éthyle est fixé directement sur le carbone central de l'acétylacétone, ce qui permet de conclure que le sodium l'était de même.

Si maintenant on prend cette éthylacétylacétone, on trouve qu'elle renferme encore un atome d'hydrogène remplaçable par du sodium, et par suite, par un radical alcoolique quelconque. Par exemple, de l'éthylacétylacétone on peut donc dériver une diéthylacétylacétone. Or, les acétylacétones substituées conservent la propriété que possède l'acétylacétone d'être décomposée par les alcalis en excès en acétate alcalin et acétone; leur décomposition

amino-méthylbenzène (1. 2. 4), de la métaphénylène-diamine et de la benzidine de l'autre.

L'éthylène-diamine donne, comme nous l'avons vu, un composé renfermant, pour 1 molécule d'amine, 2 d'acétylacétone.

Quant à l'urée, il faut en employer 2 molécules pour 1 d'acétylacétone. Lorsqu'on chauffe le mélange à la température du bain-marie, on obtient de jolis cristaux transparents renfermant



M. Evans a montré que, par l'action de l'acide sulfurique, on peut fermer la chaîne avec formation d'une oxypyrimidine.

Avec la guanidine, la réaction se passe à molécules égales et on obtient une amine, la 2-diméthyl-4,6-pyrimidine ou γ -diazine.

On voit qu'il y a des différences notables dans la manière de réagir des diverses diamines grasses qui conduisent soit à des corps en chaînes ouvertes, soit à des noyaux cycliques azotés.

Action de la phénylhydrazine sur l'anhydride camphorique. — En collaboration avec M. C. Friedel, A. Combes a étudié l'action de la phénylhydrazine sur l'anhydride camphorique et sur les divers éthers camphoriques. Avec l'anhydride, on obtient un composé $\text{C}^{16}\text{H}^{20}\text{Az}^2\text{O}^2$ fusible à 119° . Ce même corps prend naissance dans l'action du même réactif sur l'éther camphorique acide provenant de la saponification par la potasse du camphorate diéthylique. Le camphorate diéthylique lui-même ne réagit pas sur la phénylhydrazine. C'est encore là, comme l'existence même des différences de propriétés des deux éthers camphoriques acides, un fait qu'il semble difficile de concilier avec les formules qui admettent dans l'acide camphorique l'existence de deux groupes carbonyle.

Synthèse des bases du groupe du pyrazol. — A. Combes s'est aussi occupé avec M. Friedel d'étudier une méthode qui fournit facilement une série de bases du groupe du pyrazol. Il suffit de chauffer en tube scellé à $170-180^\circ$, en présence d'un grand excès d'anhydride acétique, les hydrazones des aldéhydes ou des acétones. Avec celle de l'acétone ordinaire, on obtient le diméthylphénylpyrazol bouillant à 270° . Il se produit en même temps de la diméthylphénylpyrazoline.

Les auteurs ont préparé aussi la diacétylphénylhydrazine et son dérivé méthylé, qui bout à $193-195^\circ$ dans le vide.

Avec la diacétylphénylhydrazine, ils ont obtenu, par la même

méthode qu'avec les hydrazones, un produit de condensation $C^{10}H^{18}Az^2O$ fusible à $190-191^\circ$, que la potasse alcoolique ou la distillation sur la poudre de zinc transforment en un produit fusible à $143^\circ,5$ et renfermant $C^{11}H^{10}Az^2$.

Alcool hexylique secondaire. — A. Combes s'est associé à M. A. Le Bel pour étudier l'alcool secondaire dérivé de la mannite. Erlenmeyer a montré que l'action de l'acide iodhydrique sur la mannite transforme celle-ci en un iodure secondaire susceptible de fournir un alcool correspondant.

A. Combes et Le Bel ont préparé cet alcool en se servant de l'acétate d'argent et soumis l'alcool obtenu à l'action des moisissures; après avoir régénéré l'alcool restant, ils ont trouvé qu'il déviait le plan de polarisation à droite de $1^\circ 20'$ pour 22 centimètres. Ils ont donc bien obtenu un alcool ayant le pouvoir rotatoire, comme ils s'y attendaient; mais le pouvoir était en sens inverse de celui que l'on pouvait prévoir d'après les expériences de M. Le Bel sur le pentanol-2 et le butanol-2, qui donnent tous deux des alcools déviant à gauche. Il semblait donc probable que la constitution de l'alcool secondaire de la mannite devait être différente de celle qu'on lui attribuait et qu'au lieu de l'hexanol-2, il devait être l'hexanol-3. En effet, A. Combes et Le Bel, ayant préparé l'hexanol-2 en partant de la propylacétonylacétone qui se dédouble en acide acétique et en méthylbutylcétone, et en hydrogénant l'acétone ainsi formée, ont obtenu un alcool qui laissait, après action des moisissures, un produit lévogyre. Ils ont pu vérifier d'ailleurs que l'éthylpropylcétone obtenue par distillation d'un mélange de butyrate et de propionate de calcium, étant hydrogénée, fournit un alcool secondaire, l'hexanol-3, qui, par l'action des moisissures, donne un résidu dextrogyre, comme le produit de la mannite.

Il résulte de là que l'alcool secondaire dérivé de la mannite est formé principalement d'hexanol-3, et non d'hexanol-2, comme on l'avait cru.

On voit, par ce rapide résumé, combien ont été nombreux et importants les travaux faits par A. Combes dans sa trop courte carrière, et combien ils sont riches en conséquences qui se développent encore journellement. Ils témoignent d'une grande sûreté de jugement, en même temps que de toute l'habileté d'un chimiste consommé.

A. Combes ne s'est d'ailleurs pas borné à ces travaux de labora-

toire, ni aux conseils qu'il donnait libéralement aux élèves du Laboratoire de Chimie organique, qui ont tous gardé de lui un souvenir affectueux et reconnaissant.

Il a été un membre très actif de la Société Chimique. En 1888, il fit devant elle une conférence sur les diacétones, dans laquelle il résuma les principaux résultats obtenus par lui jusque-là dans l'étude de l'acétylacétone. Cette leçon a été imprimée dans le volume de 1887-1888 des Conférences de la Société. La plupart de ses travaux ont été publiés dans le *Bulletin* de la Société.

Nommé Vice-Président en janvier 1891, il fut élu Président en janvier 1893.

Il fut également membre du Conseil de la Société de Physique.

En 1889 l'Académie des Sciences récompensa ses premiers travaux en lui accordant la moitié du prix Jecker, l'autre moitié étant partagée entre MM. Engel et Verneuil.

Lorsque, après l'Exposition universelle de 1889, il fut créé une Commission internationale pour la réforme de la nomenclature chimique, il fut appelé à en faire partie et joua un rôle très utile et très actif dans la sous-commission parisienne, chargée d'élaborer un projet de résolutions qui fut présenté au Congrès tenu à Genève à Pâques en 1892.

A. Combes prit aussi une part active aux délibérations du Congrès et dans les paroles émues par lesquelles en novembre dernier M. E. Fischer, président de la Société Chimique allemande, faisait part à cette Société de la perte que la science venait d'éprouver en la personne d'A. Combes, après avoir rappelé ses travaux, il faisait ressortir le rôle qu'il avait joué à Genève et le souvenir charmant des relations des membres du Congrès avec le jeune savant.

Après le Congrès, la tâche était loin d'être terminée ; A. Combes s'attacha à faire connaître les résolutions prises en les commentant dans un article paru dans le supplément du *Dictionnaire de Chimie*. Puis, comme il restait encore beaucoup de difficultés de détail dont il fallait préparer la solution en vue d'un Congrès ultérieur, sans parler des discussions partielles qui eurent lieu à divers congrès de l'Association française pour l'avancement des sciences, et auxquelles il prit part, à Pau, à Besançon, à Bordeaux, il continua à étudier avec quelques-uns des membres de la sous-commission parisienne les diverses questions qui se posaient. Le travail venait d'être terminé en ce qui concerne la série grasse, et Combes en avait rédigé la plus grande partie, quand une mort subite vint l'enlever à sa tâche et priver la Commission internatio-

nale, et surtout la sous-commission parisienne, d'un de ses membres les plus actifs et les plus utiles, au jugement le plus sûr, à l'érudition la plus complète, à la bonne volonté toujours prête.

A. Combes avait été chargé par le Ministère de l'Instruction publique de rédiger la partie chimique et minéralogique de la *Revue des Travaux scientifiques* publiée par le Comité des Travaux historiques et scientifiques.

Comme on sait, cette Revue donne les résumés des travaux scientifiques exécutés en France, et l'on peut trouver dans les Notices faites par Combes, un compte rendu complet, quoique très concis, de ce qui a été produit dans l'ordre des sciences chimiques et minéralogiques depuis 1882.

Après la mort prématurée de Georges Salet, fondateur et directeur jusqu'à la fin de l'*Agenda du chimiste*, A. Combes fut chargé de continuer la publication de ce petit volume qui rend tant de services dans les laboratoires. Il avait d'ailleurs déjà donné, aux agendas de 1892 et 1893, des notices sur la nomenclature des dérivés du benzène et sur la nouvelle nomenclature de Genève. Se conformant aux intentions de son prédécesseur, il avait commencé à remanier les tableaux de l'*Agenda* avec la collaboration acquise depuis longtemps de MM. Girard et Pabst, et avec celle très active qu'il s'était assurée de M. G. Griner. Les éditions de 1895 et surtout de 1896 portent la trace de ce travail, qui n'a malheureusement pas pu être achevé par lui, mais qui sera poursuivi par son successeur et ami.

Toute cette activité n'absorbait pas assez A. Combes pour qu'il ne trouvât moyen de donner une partie de son temps à la musique, pour laquelle il avait un goût passionné. Il était enthousiaste des œuvres de Wagner et fit à plusieurs reprises le voyage de Bayreuth pour les entendre dans les conditions voulues par le Maître. Il avait d'ailleurs beaucoup d'amis parmi les musiciens les plus distingués, qui le considéraient comme un excellent juge.

A côté de ces occupations extérieures, il savait encore faire une large part, dans sa vie, à sa famille, et s'occupait de ses jeunes enfants avec une tendresse profonde, faisant ainsi passer dans leur âme quelque chose de cette tendresse et ayant réussi déjà à communiquer aux plus grands ce respect de la vie, même sous ses formes les plus humbles, qui était un des traits caractéristiques de sa nature. Lui qui se dérangeait de son chemin pour mettre à l'abri du danger un ver ou une mouche, il ne restreignait d'ailleurs pas sa sollicitude aux animaux, comme il arrive parfois. Toutes les misères humaines le trouvaient compatissant et prêt à intervenir.

Il s'intéressa, entre autres, pendant bien des années, à un vieux savant étranger, aux idées bizarres, qu'il avait vu quelquefois au laboratoire de Wurtz. Après s'être ingénié de mille manières à lui donner, avec quelques ressources, l'illusion d'un travail utile, il eut de véritables inquiétudes pendant une fugue prolongée de son protégé et ne se tint pour satisfait que quand il l'eut retrouvé et eut pu reprendre vis-à-vis de lui son œuvre de délicate charité.

Ce sont là des détails intimes, connus de ceux-là seuls qui y ont été mêlés par hasard, mais que je ne crains pas de placer ici, parce qu'ils complètent la figure de l'homme et montrent que le charme qu'il répandait autour de lui n'était pas seulement quelque chose d'extérieur, mais l'émanation d'une bonté profonde et d'un cœur aimant.

Tel fut celui qu'une mort impitoyable et soudaine vint enlever brusquement, au plus beau moment de la vie, alors que, les premières difficultés et incertitudes de la carrière étant vaincues, il n'avait plus qu'à persister dans la voie laborieusement frayée pour obtenir successivement toutes les récompenses dues au travail et au talent.

Aussi l'émotion fut-elle profonde et universelle quand se répandit la fatale nouvelle ; et si sa mort a provoqué de tels sentiments de regret et de douleur chez ceux qui l'avaient à peine connu, quels ont pu être ceux de sa jeune femme tendrement aimée qui semblait n'avoir au monde que lui, de sa mère déjà si durement éprouvée, de son frère dont il paraissait inséparable, de tous les siens !

Au moins le coup subit qui l'a enlevé, d'autant plus douloureux pour les siens qu'il était moins attendu, lui a-t-il épargné les angoisses qu'il aurait éprouvées s'il avait pu se rendre compte, même un instant, de l'abandon dans lequel il allait laisser les êtres qu'il aimait tant, et de la douleur profonde qui allait accabler ceux qui avaient vécu jusque-là si heureux auprès de lui.

LISTE DES TRAVAUX ET PUBLICATIONS

D'A. COMBES.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.

- Sur le prétendu composé AzH^* (1882, t. 94, p. 1717).
Sur une base dérivée de l'aldéhyde crotonique (1883, t. 96, p. 1862).
Action des aldéhydes chlorées sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium (1884, t. 98, p. 678).
Nouvelle réaction du chlorure d'aluminium; synthèses dans la série grasse (1886, t. 103, p. 814).
Nouvelles synthèses dans la série grasse avec le chlorure d'aluminium (1887, t. 104, p. 855).
Homologues de l'acétylacétone; nouvelle méthode générale de préparation des acétones grasses (*ibid.*, p. 920).
Dérivés métalliques de l'acétylacétone (1888, t. 105, p. 866).
Sur les synthèses dans la série de la quinoléine au moyen de l'acétylacétone et de ses dérivés (1888, t. 106, p. 142).
Sur deux naphthoquinoléines isomériques (*ibid.*, p. 1536).
Sur la valence de l'aluminium (1889, t. 108, p. 405).
Sur l'action des diamines sur les diacétones (*ibid.*, p. 1252).
Sur quelques dérivés de l'acétylacétone (1890, t. 111, p. 272).
Sur l'éther acétique du diacétylcarbinol (*ibid.*, p. 421).
Synthèse de dérivés hexaméthyléniques; triéthylphloroglucine (1894, t. 118, p. 1336).
Sur la valence du glucinium et la formule de la glucine (1894, t. 119, p. 1221).

Bulletin de la Société chimique (2^e série).

- Action de l'ammoniaque sur l'aldéhyde crotonique (t. 48, p. 97).
Action des aldéhydes chlorées sur la benzine (t. 41, p. 381).
Action du chlorure d'aluminium sur le chloral seul ou en présence de la benzine (t. 45, p. 226).
Action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'acétyle (t. 47, p. 146).
Action de l'hydroxylamine sur l'acétylacétone (t. 47, p. 371).
Préparation de l'éther acétylacétylacétique et produits de dédoublement de ce corps (t. 47, p. 658).
Hydrogénation de l'acétylacétone en milieu acide (t. 48, p. 81).
Nouvelle réaction du chlorure d'aluminium; synthèses dans la série grasse (t. 48, p. 465).
Dérivés de l'acétylacétone; synthèses d'alcools polyatomiques (t. 48, p. 474).

XX BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

Homologues de l'acétylacétone ; méthodes générales pour la préparation d'une série de diacétones, des acétones simples et de leurs dérivés (t. 48, p. 611).

Nouvelles synthèses dans la série grasse au moyen du chlorure d'aluminium (t. 48, p. 615).

Dérivés métalliques de l'acétylacétone (t. 48, p. 673).

Synthèses dans la série quinoléique au moyen de l'acétylacétone et de ses dérivés (t. 49, p. 66 et 89).

Dérivés de l'acétylacétone (t. 49, p. 242).

Action de $ZnCl^2$ sur le chlorure d'acétyle (t. 49, p. 578).

Chaleur de formation des acétylacétonates en partant de l'acétylacétone (t. 49, p. 897 et 910).

Acétylacétylacétone (t. 50, p. 82).

Action de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine sur l'acétylacétone (t. 50, p. 145).

Action des diamines sur les diacétones du type de l'acétylacétone (t. 50, p. 547).

Bulletin (3^e série).

Sur la trivalence de l'aluminium et sur un nouveau composé de ce métal (t. 1, p. 337 et 395).

Action des diamines sur la diacétone (t. 2, p. 3).

Réaction des diamines sur l'acétylacétone (t. 3, p. 322).

De l'acétylacétone monochlorée (*ibid.*, p. 401).

Action des filtres en porcelaine sur les corps à poids moléculaire élevé (t. 7, p. 243).

Sur la préparation des amidoquinoléines (t. 9, p. 295).

Sur quelques points de stéréochimie ; observations au sujet d'un mémoire de M. Bouveault (t. 11, p. 201).

Sur quelques points de stéréochimie (*ibid.*, p. 436).

Synthèse des dérivés hexaméthyléniques, triéthylcyclohexane-trione (*ibid.*, p. 59 et 710).

Recherches sur la formule de la glucine (t. 13, p. 3).

Annales de Chimie et de Physique.

Nouvelle réaction du chlorure d'aluminium. Synthèses dans la série grasse (6^e série, t. 12, p. 199).

Dictionnaire de Chimie pure et appliquée (2^e supplément).

Articles : acétylacétone, acétylacétique (acide), acétone, acétylacétone, chimique (nomenclature), collidines, dicétone, etc.

Conférences faites à la Société Chimique de Paris (1887, 1888).

Synthèses dans la série grasse au moyen du chlorure d'aluminium.

ASSOCIATION FRANÇAISE POUR L'AVANCEMENT DES SCIENCES

Congrès de Marseille (1891).

En collaboration avec M. A. LE BEL.

Constitution de l'alcool hexylique dérivé de la mannite (p. 191).

Congrès de Pau (1892).

En collaboration avec M. CH. FRIEDEL.

Action de la phénylhydrazine sur l'anhydride camphorique et sur les éthers camphoriques (p. 187).

Discussion du projet de nomenclature proposé par A. Combes (p. 189).

Congrès de Besançon (1893).

Discussions sur la nomenclature.

Congrès de Bordeaux (1895).

Sur les tensions de vapeur des solutions de soufre (p. 237).

Agenda du chimiste (1892).

Sur la nomenclature écrite des dérivés substitués du benzène.

Agenda du chimiste (1893).

La nouvelle nomenclature chimique.

Bulletin de la Société chimique (2^e série).

En collaboration avec M. CH. COMBES.

Action du gaz ammoniac sur les diacétones (t. 49, p. 577).

Bulletin (3^e série).

Action de l'acétylacétone sur l'aldéhydate d'ammoniaque (t. 1, p. 2).

Synthèses de bases hydropyridiques (t. 1, p. 14).

Action de l'ammoniaque et des amines de la série grasse sur l'acétylacétone (t. 7, p. 759 et 778).

Action des diamines sur l'acétylacétone (t. 96, p. 788).

En collaboration avec MM. CH. FRIEDEL et CH. COMBES.

Bulletin (3^e série).

Électrolyse de l'acide tartrique (t. 3, p. 52 et 770).

En collaboration avec M. CH. FRIEDEL.

Bulletin (3^e série).

Action de la phénylhydramine sur l'anhydride camphorique et les éthers camphoriques (t. 9, p. 5 et 27).

Nouveau procédé de synthèse des bases du groupe du pyrazol (t. 11, p. 116).

En collaboration avec M. A. LE BA.

Bulletin (3^e série).

Action des moisissures sur le méthylbutylcarbinol et sur l'alcool secondaire dérivés de la mannite (t. 6, p. 898).

Sur l'alcool hexylique secondaire de la mannite (t. 7, p. 551).

Action des moisissures sur l'éthylpropylcarbinol (*ibid.*, p. 83).

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

DE PARIS

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

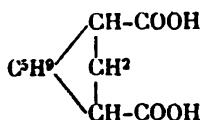
Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 16 DÉCEMBRE 1896.

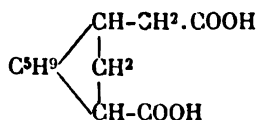
Présidence de M. A. HALLER.

M. A. HALLER, dans le but de démontrer que les deux groupes carboxyles de l'acide camphorique sont dans une position analogue à celle où se trouvent les mêmes groupes dans l'acide glutarique, a soumis ce dernier à l'action de l'isocyanate de phényle et a obtenu directement de la dianilide glutarique qui, chauffée à une température très élevée, a fourni de la phénylglutarimide. Il a déjà montré que l'acide camphorique se comporte de la même manière vis-à-vis de la phénylcarbimide. Si l'on soumet maintenant l'acide homocamphorique à l'action de l'isocyanate, on obtient de la dianilide, qui n'a pu être convertie en phénylimide. Dans ce dernier acide, les deux carboxyles sont séparés par 4 atomes de carbone, comme dans l'acide adipique. Or, un dérivé de substitution méthylé de ce dernier, l'acide β -méthyladipique, soumis à l'action de l'isocyanate, a fourni une dianilide, mais non une phénylimide, ainsi que l'a démontré M. Arth.

L'acide camphorique et son homologue supérieur peuvent donc être représentés par les formules



Acide camphorique.



Acide homocamphorique.

ou par d'autres, dans lesquelles les atomes d'hydrogène de la chaîne $-\text{CH}-\text{CH}^2-\text{CH}-$ sont remplacés partiellement par des radicaux alcoylés, le but de cette étude étant uniquement de montrer que les carboxyles sont, dans le premier cas, en γ , et, dans le second, en δ , l'un vis-à-vis de l'autre.

MM. HALLER et GUYOT, en traitant à 100° 1 partie de chlorure de fluorescéine par 4,5 parties d'acide azotique fumant, ont obtenu un dérivé dinitré, de couleur jaune pâle, soluble à chaud dans la nitrobenzine, d'où il cristallise, par refroidissement, en cristaux microscopiques.

Il était à prévoir que le voisinage des groupes nitrés devait communiquer aux atomes de chlore de cette molécule une facilité de substitution comparable à celle des chlorures alcooliques.

Les auteurs ont, en effet, constaté que ce dérivé chloronitré réagit à une température de beaucoup inférieure à celle exigée par le chlorure de fluorescéine non nitré sur les amines primaires ou secondaires de la série grasse ou de la série aromatique, en donnant des rhodamines dinitrées dont les sels présentent une coloration rouge, violacée ou bleue, et ne sont stables en solution qu'en présence d'un excès d'acide, la basicité de ces molécules étant fortement atténuée par le voisinage de ces groupes nitrés.

Les amidorhodamines correspondantes s'obtiennent en réduisant par le protochlorure d'étain les solutions chlorhydriques des dérivés nitrés précédents. Ce sont des matières colorantes très intenses, mais qui sont très sensibles aux acides, même dilués, qui font virer la nuance de bleu au rouge. Il est à remarquer que, malgré la présence probable d'un oxygène pyronique, ces composés ne présentent pas la fluorescence caractéristique des rhodamines ordinaires.

Les auteurs ont particulièrement étudié dans cette série les rhodamines provenant de l'action de la diméthylamine et de la p.-amidodiméthylaniline sur le chlorure de fluorescéine dinitré. La description de ces composés fera l'objet d'une prochaine communication.

M. MULLER, faisant bouillir des écorces de chêne avec un grand excès d'eau, a constaté que la teneur en tannin (Löventhal) de la solution *claire* dépend du temps qui s'est écoulé entre la fin de l'ébullition et le moment où l'on prélève la liqueur à titrer. Les différences peuvent dépasser 20 0/0. Elles sont dues à une *réabsorption* de la matière tannante par l'écorce pendant le refroidissement. Si l'on veut faire des dosages corrects, la liqueur à titrer

doit être prélevée aussitôt après la cessation de l'ébullition et aussi claire que possible. Dans ces conditions, on trouve les mêmes chiffres qu'avec les extracteurs ordinaires, qui peuvent être ainsi remplacés simplement par un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. 20 grammes d'écorce sont extraits en moins d'une heure par 1500 centimètres cubes d'eau, ajoutés en une fois.

M. Minguin prépare du bornéol artificiel droit $+37^\circ$ en grande quantité en combinant sa méthode d'oxydation par l'acide chromique (1) avec la méthode de refroidissement de Montgolfier (2). De cette façon, il a pu retirer à peu près tout le bornéol droit renfermé dans un mélange de camphol et d'isocamphol. Il ajoute aux propriétés des éthers bornyliques (3) la propriété suivante : la vitesse et la puissance d'éthérification des isocamphols sont moins grandes que celles des camphols. Il donne ensuite les résultats qu'il a obtenus dans l'étude cristallographique des différents succinates de camphols. Le succinate droit $+37^\circ$ et le succinate gauche $+37^\circ$ sont identiques et tous deux dimorphes ; l'une des formes appartient au système hexagonal et l'autre au système orthorhombique. Les succinates de camphol β sont monomorphes et cristallisent dans le système hexagonal. De plus, tous les succinates de camphol α et β sont isomorphes, mais pas isodimorphes. La forme commune est la forme hexagonale. En somme, les quatre éthers stéréoisomères sont isomorphes dans le sens le plus strict du mot, c'est-à-dire que, dans cette molécule, une orientation quelconque des mêmes atomes autour des carbones asymétriques n'a pas d'influence sur le réseau cristallin. Le succinate racémique $\pm$ est différent des autres au point de vue cristallographique. Enfin, M. Minguin a encore retrouvé dans ces cristaux une zone (110° , 162°) déjà constatée dans le camphre et dans beaucoup de dérivés du camphre (4).

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 15-16, p. 344.

(2) *Thèse de la Faculté des sciences de Paris*, 1878.

(3) *Bull. Soc. chim.*, t. 15-16, p. 344.

(4) *Comptes rendus*, t. 122, p. 1548 ; t. 123, p. 248.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 1. — Sur la présence du sodium dans l'aluminium préparé par électrolyse; par M. H. MOISSAN.

Les différents expérimentateurs qui se sont occupés des propriétés de l'aluminium ont trouvé souvent des résultats contradictoires. Il en a été de même, lorsque, grâce à sa légèreté, quelques pays ont essayé de l'employer à la fabrication des objets de petit équipement, tels que gamelles, bidons et marmites, destinés à alléger le poids du sac du fantassin. Tantôt le métal s'est bien conduit et a présenté des qualités qui en ont fait préconiser l'emploi; tantôt, au contraire, il n'a produit que des déceptions.

Ces difficultés tiennent surtout à la différence de composition de l'aluminium industriel. Nous avons déjà démontré que ce métal pouvait renfermer de l'azote et du carbone (1) et nous avons fait voir que, dans ces conditions, ses propriétés se modifient notablement. La charge de rupture et l'allongement diminuent avec rapidité. Ayant eu l'occasion de faire des analyses d'aluminium provenant des trois grandes fabriques établies actuellement à la Praz (France), Neuhausen (Suisse), Pittsburg (États-Unis), nous avons rencontré une nouvelle impureté qui nous paraît avoir une importance très grande au point de vue de la conservation du métal. Nous voulons parler de la présence du sodium dans l'aluminium industriel.

On peut démontrer l'existence du sodium dans quelques aluminums de la façon suivante : on prend 250 grammes de limaille préparée avec soin, que l'on place dans une bouteille d'aluminium en présence de 300 centimètres cubes d'eau distillée obtenue dans un alambic métallique. On abandonne le mélange à lui-même pendant deux semaines, en ayant soin tous les jours de le porter à l'ébullition. On jette ensuite sur un filtre (2), on lave à l'eau bouillante, et le liquide recueilli, qui présente une légère alcalinité, est

(1) H. MOISSAN, Impuretés de l'aluminium industriel (*Bull. Soc., chim.*, 1894, t. 11, p. 1021).

(2) Dans cette expérience, on obtient souvent une petite quantité d'alumine soluble, analogue sans doute à l'alumine colloïdale qui passe au travers du filtre et qui se précipite ensuite.

éaporé à siccité dans une capsule de platine. On chauffe au rouge sombre, la masse brunit; on ajoute de l'acide chlorhydrique pur étendu d'eau, et il se produit un dégagement bien net d'acide carbonique. On évapore à sec à nouveau, on chauffe vers 300° pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique, et l'on obtient un résidu qui présente tous les caractères du chlorure de sodium. On reprend par l'eau et l'on dose le chlore sous forme de chlorure d'argent. Du poids de ce dernier composé on déduit la quantité de sodium enlevée par l'eau à la limaille d'aluminium.

En faisant l'analyse complète du métal, nous avons trouvé du sodium dans un certain nombre d'échantillons d'aluminium. La teneur variait entre 0.1 et 0,3 0/0. Un aluminium, préparé anciennement par la maison Bernard, en renfermait 0,42 0/0.

Lorsqu'un aluminium contient une petite quantité de sodium, il s'attaque par l'eau froide, d'abord lentement, puis l'attaque se continue en augmentant d'intensité. En effet, si un petit volume d'eau non renouvelée se trouve en présence d'une lame d'un semblable aluminium, on voit tout d'abord une petite couche d'alumine se former sur le métal. Plusieurs jours après, le liquide fournit une réaction alcaline au papier de tournesol sensible. A partir de ce moment, la décomposition devient plus rapide. Sur tous les points où l'aluminium contient du sodium, il s'est produit un peu d'alcali qui réagit sur le métal pour donner un aluminat. Cet aluminat de sodium est ensuite dissocié par l'eau avec dépôt d'alumine et formation de soude, et, lorsque le liquide est légèrement alcalin, on comprend que la décomposition devienne beaucoup plus active.

Les alliages que l'on pourra préparer avec un aluminium, auront donc des propriétés toutes différentes, suivant qu'ils contiendront ou ne contiendront pas une petite quantité de sodium.

C'est ainsi que, dans une étude sur les alliages d'aluminium et d'étain, M. Riche a indiqué que ces alliages décomposaient l'eau à la température ordinaire (1). J'ai pu faire préparer un semblable alliage à 6 0/0 d'étain avec de l'aluminium bien exempt de sodium, et, dans ces conditions, après un séjour de deux mois dans l'eau ordinaire, le métal s'est piqué en plusieurs endroits, a fourni de petites efflorescences d'alumine, mais aucun dégagement gazeux.

Voici comment cette expérience a été faite: de l'aluminium exempt de sodium a été allié à 6 0/0 d'étain, en évitant l'action de l'azote et des gaz du foyer, car M. Franch a démontré que l'alumi-

(1) RICHE, Recherches sur les alliages d'aluminium (*Journ. de Ph. et de Ch.*, 6^e série, t. 1, p. 5).

nium décompose au rouge l'acide carbonique et même l'oxyde de carbone. On a obtenu ainsi un alliage qui, laminé sous une forte pression, a donné :

	Recuit.	Écroui.
Résistance	17.6	23.43
Élasticité.....	8.20	22.90
Allongement.....	20.00	6.00

Une feuille de ce métal a été divisée en deux parties : la première a été placée dans de l'eau de Seine, qui, tous les jours, était aérée par agitation ; la deuxième a été disposée dans un verre de Bohême en présence d'eau de Seine sur laquelle se trouvait une couche d'huile de plusieurs centimètres.

La température moyenne du laboratoire était voisine de 20°. L'expérience, commencée le 30 septembre, a duré deux mois. Pendant ce temps l'aluminium s'est recouvert d'efflorescences blanches ; il s'est piqué sur presque toute sa surface, mais dans les deux cas il n'a dégagé aucune bulle d'hydrogène. Celui qui a séjourné dans l'eau agitée journellement s'est attaqué avec plus de rapidité.

Cette expérience n'a été faite qu'avec un alliage à faible teneur d'étain. M. Riche a démontré, que, pour les teneurs élevées, la décomposition de l'eau devenait très active et il a établi ainsi la raison qui doit faire rejeter tout essai de soudure de l'aluminium avec un alliage à base d'étain.

L'aluminium, du reste, est un métal qui, recuit avec soin, se travaille très bien par l'estampage et par le laminage. Il ne faut donc lui demander que ce qu'il peut donner.

M. Riche, à qui j'ai communiqué ces expériences avant de les publier, m'a dit avoir reconnu aussi la présence du sodium dans quelques échantillons d'aluminium.

M. Moissonnier, pharmacien principal à l'hôpital militaire Saint-Martin, qui a entrepris de longues recherches sur ce sujet, a rencontré de même un échantillon d'aluminium à 0,4 0/0 de sodium.

Il est un autre point important sur lequel nous croyons devoir insister à propos des alliages d'aluminium et, en particulier, de ceux de cuivre. Tout alliage non homogène est d'une conservation très difficile.

Dans un mémoire sur l'équivalent de l'aluminium, Dumas a insisté déjà sur la non homogénéité de l'aluminium préparé par le procédé de Deville.

Nous avons eu souvent l'occasion de constater, sur des objets en aluminium estampé, la mauvaise influence de ce manque d'homogénéité. Si on abandonne de l'eau distillée dans un semblable

vase, on voit, après une quinzaine de jours, se produire de petites piqures blanches d'alumine hydratée. La tache s'entoure d'une auréole brillante, elle continue de grandir et, si l'on découpe cette partie attaquée, puis qu'on enlève l'alumine hydratée, on voit au microscope qu'il y a là le plus souvent une petite particule de carbone ou d'autre substance qui a formé un élément de pile et qui a désagrégé le métal sur une surface plus ou moins grande. Si, au lieu de laisser séjourner de l'eau sur cet aluminium non homogène, on y laisse séjourner une solution saturée de chlorure de sodium, le phénomène s'exagère et chaque particule de carbone produit une attaque de la feuille d'aluminium suffisante pour la percer.

Cette formation de petits éléments de pile sur la surface de l'aluminium est la grande cause d'altération de ce métal.

Au contraire, avec un métal bien homogène, ne contenant ni azote, ni carbone, ni sodium, aucun point d'attaque ne se produit et l'eau qui a séjourné sur le métal a conservé toute sa limpidité et ne renferme pas d'alumine.

Le même phénomène se présente avec de l'alcool étendu d'eau, avec du rhum, par exemple, et, dans le cas de l'aluminium de mauvaise qualité, il explique l'attaque de certains bidons, attaque qui peut se produire parfois avec une assez grande énergie (1).

Je ferai remarquer aussi, en terminant, que l'aluminium qui a une grande tendance à former un couple électrique avec tout autre métal, ne devra jamais être employé que seul.

Une partie de fer ou de laiton, au contact de l'aluminium, produira toujours, en peu de temps, l'oxydation du métal et sa transformation en alumine. Tous les industriels qui ont eu à mettre en œuvre de grandes surfaces d'aluminium, ont reconnu par expérience et à leurs dépens, la généralité de cette décomposition.

Nous n'avons pas à insister dans ce travail, fait au point de vue chimique, sur l'importance du recuit dans le laminage et l'estampage de l'aluminium. On sait que, sans cette précaution, le métal se crique avec facilité et devient impropre à toute application.

N° 2. — Analyse de l'aluminium et de ses alliages ; par M. H. MOISSAN.

Les impuretés que nous rencontrons dans l'aluminium industriel modifient profondément ses propriétés. Les procédés employés jusqu'ici dans l'industrie laissent, le plus souvent, beaucoup à

(1) MM. le Dr Plage et Lebbin, dans les essais qui ont été entrepris au labo-

désirer, soit que l'on regarde comme du silicium le résidu ferrugineux que l'aluminium abandonne par son attaque à l'acide chlorhydrique, soit que l'on dose l'aluminium par différence.

Essais préliminaires. — On doit tout d'abord rechercher si l'aluminium contient du cuivre. On fait dissoudre une petite quantité d'aluminium, environ 2 grammes, dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau, et cette solution est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré. Dans le cas où la teneur en cuivre est très faible, il est utile de chauffer légèrement la solution et de la maintenir tiède pendant quelques heures, après le passage de l'hydrogène sulfuré. On filtre et le cuivre est recherché qualitativement dans le résidu.

L'analyse qualitative est conduite ensuite de façon à constater la présence du silicium, du fer, du carbone, de l'azote, du titane et du soufre.

1° Aluminium sans cuivre : Dosage du silicium. — On pèse 3 grammes environ de métal qui sont attaqués par l'acide chlorhydrique pur étendu au 1/10°. Quand il existe un résidu de couleur grise (contenant du silicium, du fer, de l'aluminium et du charbon), on sépare cette poudre et on l'attaque par une petite quantité de carbonate de soude en fusion, dans un creuset de platine. Le contenu du creuset est repris par de l'acide chlorhydrique étendu, et cette solution est réunie à la première. Le liquide est placé dans une capsule de porcelaine et maintenu au bain-marie jusqu'à dessiccation. La capsule est ensuite portée dans une étuve à air chaud dont la température est de 125°.

Le résidu doit être alors absolument blanc, pulvérulent, et ne doit plus s'attacher à l'agitateur. Pour obtenir ce résultat, il est bon de gratter les parois de la capsule avec une spatule de platine, et d'écraser les grumeaux qui se sont produits avec un pilon en agate. On retire la capsule après douze heures de séjour à l'étuve à air chaud, lorsque l'on a constaté qu'un agitateur mouillé d'ammoniaque, placé au-dessus du résidu, ne donne plus de fumées blanches, ce qui indique que tout dégagement d'acide chlorhydrique a cessé.

La dessiccation étant terminée, on reprend par de l'eau distillée tiède, dans laquelle on ajoute le moins possible d'acide chlorhydrique. On porte le liquide à l'ébullition pendant quelques minutes,

ratoire Frédéric-Guillaume, de l'Institut de Berlin, attribuaient à l'action du tannin cette attaque de certaines surfaces d'aluminium (*Sur les bidons et marmites en aluminium*. Berlin, 1892).

la silice reste insoluble, puis on jette le résidu sur un filtre. Après lavage et dessiccation, on calcine et l'on pèse.

Dosage de l'aluminium et du fer. — La solution primitive de l'aluminium dans l'acide chlorhydrique au 1/10^e, après séparation de la silice, a été étendue d'eau, de façon à former un volume de 500 centimètres cubes. On prend 25 centimètres cubes de cette solution, correspondant à 0,150 d'aluminium, on neutralise à froid par l'ammoniaque et l'on précipite les deux oxydes par du sulfure d'ammonium récemment préparé. On laisse le mélange en digestion pendant une heure. Le précipité est ensuite jeté sur un filtre, lavé, séché, calciné et pesé.

Nous n'avons pas employé d'ammoniaque pour cette précipitation, car, pour qu'elle soit complète, la solution ne doit pas être trop étendue; elle doit renfermer une assez grande quantité de sels ammoniacaux et très peu d'ammoniaque libre. On peut, il est vrai, se débarrasser de l'excès d'ammoniaque par ébullition; mais, dans ce cas, on doit s'arrêter dès que la liqueur n'est plus que légèrement alcaline.

Si l'on dépasse ce point, l'alumine réagit lentement sur le sel ammoniacal et le liquide prend une réaction acide. A cause de ces petites difficultés, nous avons préféré la précipitation par le sulfure d'ammonium.

L'alumine précipitée est comme on le sait, très difficile à laver. Il est indispensable que le lavage se fasse par décantation dans un verre de Bohême, de forme cylindrique, et avec de l'eau bouillante. Le lavage est terminé lorsque l'eau surnageante ne contient plus de chlorure. Le précipité est jeté sur un filtre, séché, calciné et pesé. On obtient ainsi le poids d'alumine et de sesquioxyde de fer contenu dans l'aluminium. Le fer, d'abord précipité à l'état de sulfure hydraté, s'oxyde rapidement par le lavage et par la calcination.

Il est très important aussi de dessécher avec soin cette alumine avant de la porter au rouge. De plus, la calcination doit être opérée avec lenteur, parce que l'alumine desséchée décrépite parfois, quand on la chauffe fortement. Enfin, la calcination doit être poussée assez loin, car l'alumine ne perd complètement l'eau qu'elle renferme, que sous l'action d'une température assez élevée.

Dosage du fer. — Pour doser le fer, on prend 250 centimètres cubes de la liqueur primitive, après séparation de la silice. Cette solution est réduite par l'évaporation à un volume d'environ 100 centimètres cubes. On ajoute de la potasse caustique, bien

exempte de silice, qui précipite d'abord le fer et l'alumine et, lorsque cette potasse est en excès, l'alumine disparaît.

On maintient le mélange pendant dix minutes, à une température voisine de l'ébullition.

Le précipité est lavé cinq ou six fois à l'eau bouillante, par décantation, puis jeté sur un filtre. On reprend ce précipité par l'acide chlorhydrique étendu et l'on recommence une nouvelle précipitation par un excès de potasse.

Après lavage et filtration, on reprend encore par l'acide chlorhydrique et, cette fois, on précipite le fer par l'ammoniaque.

Le précipité est jeté sur un filtre, lavé, calciné et pesé. On obtient ainsi le poids du sesquioxyde de fer. Proportionnellement, on retranche du poids des deux oxydes obtenus dans les opérations précédentes, le poids du sesquioxyde ferrique, et la différence fournit le poids de l'alumine.

Dosage du sodium. — Cette méthode de dosage est basée sur ce que l'azotate d'aluminium se détruit par la chaleur en fournissant de l'alumine à une température inférieure à celle de la décomposition de l'azotate de sodium.

On prend 5 grammes d'aluminium (renfermant ou non du cuivre), en limailles ou en lames ; on les attaque, dans un vase conique, par l'acide azotique (1) étendu de son volume d'eau et à une douce température. L'attaque ne se fait pas à froid, mais il faut élever la température avec précaution, car la chaleur dégagée par la réaction peut être assez grande pour occasionner un dégagement gazeux très violent.

On chauffe ensuite à une température qui est inférieure au point de fusion de l'azotate de sodium et jusqu'à ce que tout dégagement de vapeurs nitreuses ait cessé. On reprend ensuite par l'eau bouillante, on décante le liquide et l'on recommence trois à quatre fois le lavage de l'alumine (2).

On lave en même temps le pilon et la capsule ; toutes les eaux de lavage, additionnées de quelques gouttes d'acide azotique, sont évaporées à sec.

On reprend trois fois par l'eau bouillante, de façon à éliminer

(1) Dans cette attaque, il est bon de placer un petit entonnoir sur l'ouverture du vase conique, de façon à retenir le liquide pulvérisé entraîné par le dégagement de gaz et de vapeurs.

(2) La première solution filtrée abandonne souvent, après refroidissement, une quantité variable d'alumine qui se prend en gelée.

chaque fois une nouvelle quantité d'alumine qui se trouvait mélangée à l'azotate alcalin. Finalement, on traite par l'eau bouillante, on évapore dans une capsule de porcelaine, on filtre, on additionne le liquide d'un léger excès d'acide chlorhydrique pur et on l'évapore à siccité. On ajoute une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique et, après évaporation, on chauffe à 300° pour chasser tout excès d'acide. Le chlorure de sodium restant est dosé sous forme de chlorure d'argent. De la pesée de ce dernier, on déduit la quantité de chlore et l'on prend le poids de sodium qui lui correspond (1).

Dosage du carbone. — On prend 2 grammes du métal, sous forme de copeaux ou de limaille, et on les triture au mortier avec 10 à 15 grammes de bichlorure de mercure en poudre, additionné d'une petite quantité d'eau. Le mélange est évaporé au bain-marie dans une capsule, puis placé dans une nacelle de porcelaine qui sera ensuite chauffée dans un courant d'hydrogène pur. Cette nacelle est placée dans un tube de verre de Bohême, traversé par un courant d'oxygène bien exempt d'acide carbonique et chauffé au rouge. Le courant gazeux traverse un tube de Liebig contenant une solution de potasse et deux petits tubes en V remplis de fragments de potasse fondue. L'augmentation de poids de ces différents tubes donne, en acide carbonique, la quantité de carbone contenu dans l'aluminium.

2° Analyse des alliages d'aluminium et de cuivre : Dosage du cuivre. — Lorsque l'alliage renferme jusqu'à 6 0/0 de cuivre, on dissout 0^{gr},5 de métal par l'acide nitrique bien exempt de chlore, on étend cette solution de façon à occuper un volume de 50 centimètres cubes, et le dosage se fait par la méthode électrolytique due à M. Lecoq de Boisbaudran, en adoptant le dispositif de M. Riche. L'intensité du courant employé est de 0,1 ampère ; l'opération dure six heures si elle est faite à 60° , vingt-quatre heures si elle est faite à froid. Lorsque l'électrolyse est terminée, le cuivre, après avoir été lavé et séché, est pesé à l'état métallique.

Dosage du silicium, de l'aluminium et du fer. — Le cuivre étant éliminé à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré, on dose l'alumine, le fer et le silicium, ainsi qu'il a été indiqué précédemment.

(1) Il est indispensable, pendant tout le dosage, de se mettre à l'abri des poussières de verre qui se rencontrent en abondance dans l'atmosphère des laboratoires.

Conclusions. — Nous donnerons comme exemple l'analyse d'un échantillon d'aluminium provenant de Pittsburg :

Aluminium.....	98.82
Fer.....	0.27
Silicium.....	0.15
Cuivre.....	0.35
Sodium.....	0.10
Carbone.....	0.41
Azote.....	traces
Titane.....	traces
Soufre.....	néant
	100.10

L'industrie de l'aluminium a fait dans ces dernières années de grands progrès au point de vue de la pureté du métal. L'analyse précédente en est un très bon exemple, puisqu'elle ne nous fournit que 0,27 de fer et 0,15 de silicium.

Il y a deux ans, un bidon fabriqué à Karlsruhe, avec un aluminium de Neuhausen, nous avait donné, en effet, les chiffres suivants :

Aluminium.....	96.12
Fer.....	1.08
Silicium.....	1.94
Carbone.....	0.30
	99.44

La comparaison de ces deux analyses établit qu'actuellement l'industrie peut fournir un métal beaucoup plus pur. Si l'aluminium, obtenu par électrolyse, pouvait ne plus contenir de sodium et une quantité moindre de carbone, nous estimons que sa conservation serait beaucoup plus facile.

Nous devons faire remarquer, en terminant cette note, que les données fournies par l'analyse sont insuffisantes pour établir seules la valeur du métal ; il est de toute utilité d'y joindre les propriétés mécaniques : allongement, limite d'élasticité et charge de rupture.

N° 3. — Étude du carbure d'uranium ; par M. H. MOISSAN.

Nous avons démontré précédemment que le carbone pouvait donner, avec les métaux, de nombreux composés parfaitement définis et cristallisés. Certains de ces carbures, tels que ceux de

chrome C^3Cr^3 et CCr^4 , de molybdène C^3Mo^3 , de titane CTi , n'exercent aucune action sur l'eau à la température ordinaire. D'autres, au contraire, décomposent l'eau froide avec la plus grande facilité, en donnant un oxyde métallique et un carbure d'hydrogène gazeux. Les carbures alcalino-terreux cristallisés, de formule C^3R , préparés au four électrique, produisent ainsi de l'acétylène pur. Le carbure d'aluminium C^3Al^4 donne un dégagement lent de méthane. Récemment, M. Lebeau a démontré que le carbure de glucinium CGl^3 fournissait aussi, par sa décomposition en présence de l'eau froide, du gaz méthane pur (1).

Mais, pour certains carbures métalliques, la décomposition par l'eau sera plus complexe, et la nature des carbures d'hydrogène obtenus beaucoup plus variable. C'est ce qui ressort de l'étude du carbure d'uranium.

Carbure d'uranium. — L'oxyde d'uranium préparé par l'industrie renferme comme impuretés une petite quantité de fer et une proportion notable de métal alcalin. En réalité, c'est une combinaison variable d'oxyde d'urane avec la soude, la potasse ou l'ammoniaque.

L'oxyde commercial est mis en solution dans l'acide nitrique pur, et le sel obtenu est soumis à deux cristallisations successives; les cristaux essorés sont mis en solution dans l'éther (méthode de Péligot) (2), et le mélange est distillé au bain-marie après avoir été additionné de son volume d'eau. Cette distillation s'effectue dans un appareil de verre.

L'addition de l'eau a pour but d'éviter une réaction très vive qui se produit à la fin de l'opération, avec projection d'une partie du liquide, par suite d'un dégagement brusque de vapeurs rutilantes.

La solution aqueuse d'azotate d'uranium est évaporée à siccité. Le résidu, après calcination, est entièrement formé d'oxyde jaune d'uranium. Une nouvelle calcination de deux heures, au four Perrot, l'amène à l'état d'oxyde vert que l'on utilise directement pour la préparation du carbure.

Préparation. — L'oxyde vert d'uranium est mélangé avec du charbon de sucre en poudre fine dans les proportions suivantes :

Oxyde d'uranium.....	500 ^{gr}
Charbon de sucre.....	60

(1) LEBEAU, Sur un carbure de glucinium (*Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 43, p. 1065).

(2) PÉLIGOT, Recherches sur l'uranium (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 5, p. 7).

Le mélange (environ 800 gr.), disposé dans un creuset de charbon, est chauffé au four électrique, pendant huit à dix minutes, avec un courant de 900 ampères et 50 volts. Cinq minutes environ après le début de cette expérience, la réduction se produit et de brillantes étincelles s'échappent du four. Quelques minutes plus tard, les étincelles disparaissent et il reste, dans le creuset, le carbure d'uranium liquide qu'on laisse se solidifier et se refroidir dans le four électrique.

Propriétés. — Ce carbure se présente sous forme de fragments denses, d'aspect métallique, à cassure cristalline rappelant la couleur du bismuth. Il est plus ou moins riche en graphite provenant en partie du carbone emprunté au creuset. Examinés au microscope, les fragments sont nettement cristallisés, réfléchissent vivement la lumière et présentent parfois des surfaces carrées, régulières. La densité de ce carbure, prise à 18° dans la benzine, est de 11,28.

Sa dureté n'est pas très grande ; il raye le verre et le cristal de roche et ne raye pas le corindon ; frappé avec un corps dur, il fournit, comme l'uranium métallique, de brillantes étincelles. Pulvérisé au mortier d'agate, sans précautions, il prend feu et la combustion se continue.

Le fluor, à froid, n'a pas d'action sur lui ; mais, légèrement chauffé, il brûle dans ce gaz avec un vif éclat. Le chlore l'attaque à 350° avec incandescence, en fournissant un chlorure d'uranium volatil.

Le brome réagit à 390° en produisant une faible incandescence. Enfin, l'iode l'attaque sans incandescence au-dessous du rouge. Avec ce dernier corps simple, le carbure d'uranium fournit une masse agglomérée peu volatile et qui est soluble dans l'eau, à laquelle elle donne une coloration verte.

Le carbure d'uranium brûle avec éclat dans l'oxygène à 370°. La réaction, commencée en un point, se propage dans toute la masse, sans qu'il soit nécessaire de chauffer. Il se dégage en abondance de l'acide carbonique et il reste un oxyde d'un noir violacé fournissant une trace verte sur la porcelaine. Avec l'azotate ou le chlorate de potassium en fusion, il se produit une vive incandescence avec formation d'uranate alcalin.

Le carbure d'uranium brûle dans la vapeur de soufre avec incandescence à la température de fusion du verre. Il se produit du sulfure d'uranium et du sulfure de carbone.

Le sélénium réagit à une température plus basse que le soufre. L'incandescence est assez vive et il se produit un séléniure.

L'azote attaque le carbure d'uranium à $1,100^{\circ}$; mais la transformation en azoture n'est pas complète.

Le résidu, traité par la potasse, dégage nettement de l'ammoniaque. A 370° , dans le bioxyde d'azote, le carbure d'uranium devient incandescent et laisse un résidu noir de composition complexe.

Les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique étendus l'attaquent lentement à froid en fournissant une solution verte pour les premiers et jaune pour le dernier.

Les acides concentrés, sauf l'acide nitrique, n'agissent que difficilement à froid. Au contraire, en chauffant, la décomposition est rapide.

L'acide chlorhydrique gazeux réagit vers 600° avec incandescence. Il se produit un chlorure qui donne avec l'eau une solution brune instable.

L'hydrogène sulfuré, à la même température, fournit un sulfure d'uranium.

Le gaz ammoniac donne, au rouge, un azoture, sans que la décomposition soit complète.

Mais la réaction la plus curieuse que nous présente ce nouveau composé nous est fournie par son action sur l'eau.

Lorsqu'on met des fragments de carbure d'uranium en présence de l'eau, à la température ordinaire, il se produit lentement un dégagement gazeux qui s'accélère, si la quantité d'eau est faible ou si la température augmente légèrement. Lorsqu'on opère à l'abri de l'air, il se fait en même temps un hydrate d'oxyde d'uranium de couleur verte.

Au contact de l'air, cet oxyde prend une teinte d'un gris foncé presque noir.

Le gaz dégagé par le carbure d'uranium n'est plus formé par un hydrogène carboné pur. Soumis à l'analyse, il nous a présenté la composition suivante :

	I.	II.
Acétylène.....	0.17	0.72
Éthylène.....	6.77	5.16
Méthane.....	78.05	80.60
Hydrogène.....	15.01	13.52

On obtient donc ici un mélange complexe de carbures d'hydrogène gazeux, et, si l'on totalise tout le carbone recueilli ainsi, d'un poids donné de carbure d'uranium, on s'aperçoit bien vite qu'il manque environ les deux tiers du poids du carbone qui est entré en combinaison avec l'uranium. La décomposition étant complète,

nous fûmes alors conduit à épuiser par de l'éther pur l'eau qui avait été employée pour cette réaction. En reprenant cet éther et en le distillant, nous avons obtenu tout notre carbone manquant, sous forme d'un mélange abondant de carbures liquides et solides.

Après évaporation de l'éther, le liquide a été distillé de 70 à 200°; il est resté dans l'appareil un résidu bitumineux. Le liquide distillé est riche en carbures d'hydrogène. Nous en poursuivons l'étude, mais nous pouvons indiquer déjà qu'il renferme des carbures non saturés, car il réduit le nitrate d'argent ammoniac-potassique en argentant avec facilité le tube à essai dans lequel se fait l'expérience.

Cette réaction ne peut être attribuée à une aldéhyde, car ce liquide ne colore pas la fuchsine sulfureuse.

La vapeur d'eau au rouge sombre décompose ce carbure avec incandescence en fournissant un oxyde noir et un dégagement d'acide carbonique.

Analyse : Dosage du carbone total. — Le carbone total a été dosé, soit par attaque au chlore, soit par combustion directe.

Les chiffres trouvés par la première méthode ont toujours été un peu forts; la combustion du carbone, obtenu après l'attaque du chlore, laissait un résidu de 2 à 3 0/0.

Les chiffres obtenus par ce procédé sont les suivants :

Carbone A.	I.	II.	III.	IV.
Résidu après chlore puis calcination dans l'hydrogène..	12.062	13.009	11.781	10.475
Résidu après combustion dans l'oxygène	2.670	3.036	2.382	1.550
Carbone brûlé (par diff.).	9.392	9.973	9.399	8.925

En employant la deuxième méthode, le carbure brûle facilement et d'une façon complète en donnant de l'oxyde vert d'uranium et de l'acide carbonique. Ce procédé a l'avantage de donner sur le même échantillon la teneur en uranium.

L'acide carbonique recueilli dans la potasse et pesé a donné :

Carbone A.	I.	II.	Carbone B.
Carbone total.....	8.67	9.02	8.38

Dosage du carbone combiné et du graphite. — Le carbone combiné a été dosé par différence en retranchant le poids du graphite de celui du carbone total.

Le graphite a été analysé :

1° Par attaque du carbone provenant du traitement au chlore, au moyen de l'acide azotique bouillant et pesé sur filtre taré :

	Carbure A.	Carbure C.		
Graphite.....	1.3	1.1	1.2	1.08

2° Le carbure a été attaqué par l'acide chlorhydrique étendu, bouillant, et le graphite recueilli sur un filtre taré ou sur du coton de verre. Dans ce dernier cas, il a été brûlé et pesé à l'état d'acide carbonique :

	Carbure A.	Carbure B.
Graphite (sur filtre taré).....	1.6	»
— (par combustion).....	1.58	1.6

Dosage de l'uranium. — La méthode de précipitation de l'uranium par l'ammoniaque a fourni des chiffres un peu faibles ; les meilleurs résultats ont été obtenus en brûlant directement le carbone dans l'oxygène et en pesant le résidu après calcination dans un courant d'hydrogène :

	I.	II.	Carbure B.	Carbure C.
Uranium 0/0.....	90.3	91.1	91.3	91.13

Dosage de l'azote. — Les échantillons de carbure préparés au four électrique renfermaient tous une petite quantité d'azote facile à déceler au moyen de la potasse fondue. Cet azote a été dosé en volume par la méthode de Dumas :

Azote 0/0.....	0.4 à 0.2
----------------	-----------

Calcium. — Quelques échantillons, lorsque la chauffe a été trop prolongée, contiennent de 0,1 à 0,2 de calcium. Il est vraisemblable que c'est à ce calcium, combiné à du carbone, que nous devons le dégagement d'acétylène.

En tenant compte du graphite et de l'azote, on obtient, comme rapport entre les quantités de carbone combiné et d'uranium, les nombres suivants :

	A ¹ .	A ² .	A ³ .	Théorie.
Carbone combiné..	7.6	7.5	6.9	6.97
Uranium.....	92.4	92.5	93.1	93.02

ce qui correspond à la formule C^3Ur^2 pour $Ur = 240$ et C^3Ur^4 pour $Ur = 120$.

Conclusions. — En résumé, l'uranium chauffé au four électrique, en présence d'un excès de carbone, fournit un carbure défini et cristallisé de formule C^3Ur^2 .

Ce nouveau corps se décompose au contact de l'eau froide et donne environ le tiers de son carbone sous forme d'un carbure gazeux riche en méthane. L'autre partie du carbone produit un mélange de carbures liquides et solides et de matières bitumineuses. Il est vraisemblable que cette décomposition complexe tient à des phénomènes de polymérisation analogues à ceux que M. Berthelot a décrits dans ses recherches sur la décomposition pyrogénée des carbures d'hydrogène.

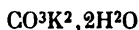
La présence de l'hydrogène dans le mélange gazeux peut être due, d'un autre côté, à l'action secondaire d'un oxyde d'uranium hydraté qui doit être un puissant réducteur.

Péligot a démontré autrefois, en effet, que le protoxyde d'uranium anhydre était très avide d'oxygène, puisqu'il était pyrophorique et qu'il existait un sous-oxyde qui avait la propriété de décomposer l'eau.

Ou voit donc, par ces expériences, que la décomposition de certains carbures par l'eau froide peut être assez complexe. Cette réaction nous a semblé d'autant plus curieuse qu'elle permet d'obtenir les carbures d'hydrogène gazeux, liquides et solides, points de départ des composés organiques, par la simple action de l'eau à la température ordinaire sur un carbure métallique.

N° 4. — Sur l'hydrate formé par le carbonate de potasse et sa dissociation; par M. H. LESCŒUR.

1. Bérard (1) détermina, en 1809, la composition du *sous-carbonate de potasse* et trouva que ce composé renferme 20,6 0/0 d'eau, ce qui correspond à la formule

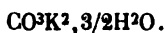


Divers chimistes, entre autres Poggiale (2), Berzélius, Rammeisberg ont retrouvé le même hydrate, dont ce dernier détermina la forme cristalline.

(1) J.-E. BÉRARD, Sur les proportions des éléments de quelques combinaisons et principalement des carbonates et sous-carbonates alcalins (*Ann. Chim. Phys.*, t. 71, p. 41; 1809).

(2) POGGIALE, Mémoire sur la solubilité des sels dans l'eau [*Ann. Chim. Phys.* (3), t. 3, p. 473; 1843].

D'autre part, Marignac (1), Pohl (2) et d'autres auteurs ont décrit un hydrate renfermant de 16 à 17 0/0 d'eau, ce qui correspondrait à la formule



Cependant l'hydrate de Marignac possède la même forme cristallisée que l'hydrate de Rammelsberg.

À 100°, ces hydrates se transformeraient en $\text{CO}^3\text{K}^2, \text{H}^2\text{O}$; pourtant M. Thomsen (3) a vu que dans la formation de l'hydrate de carbonate de potasse $2\text{CO}^3\text{K}^2, 3\text{H}^2\text{O}$, la première molécule d'eau dégage 4420 calories, la seconde et la troisième 4660 calories, soit sensiblement la même quantité de chaleur.

2. J'ai préparé du carbonate de potasse pur par calcination de la crème de tartre et recristallisation. Celle-ci doit être faite à l'abri de l'acide carbonique de l'air qui tend à former du bicarbonate. Elle a lieu sous une cloche contenant de la potasse caustique. L'analyse comporte :

1° La détermination de la perte du rouge par calcination d'un poids déterminé;

2° Un titrage alcalimétrique, fait sur une autre portion, en se servant d'une liqueur titrée d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique et de deux indicateurs, méthode déjà décrite et qui permet d'apprécier la quantité absolue de carbonate neutre, et l'indice d'acidité du carbonate employé. On désigne ainsi le rapport entre l'acide carbonique total et l'acide carbonique du sel neutre.

Le carbonate est dissous dans une grande quantité d'eau froide privée d'acide carbonique. On ajoute une goutte de phénolphtaléine et l'on fait couler l'acide titré jusqu'à décoloration, soit m le nombre de centimètres cubes employés. On ajoute alors quelques gouttes d'orangé n° 3 et l'on fait de nouveau couler l'acide titré jusqu'à coloration rose; soit n le nombre total de centimètres cubes employés.

$$\frac{2(n - m)}{n}$$

mesure l'indice d'acidité du sel.

(1) C. MARIGNAC, Recherches sur la forme cristalline et la composition chimique de divers sels (2^e mémoire) [*Annales des mines* (5), t. 43, p. 54; 1857].

(2) J.-J. POHL, Recherches sur le carbonate de potasse (*Comptes rendus de l'Académie de Vienne*, t. 41, p. 630).

(3) J. THOMSEN, *Recherches thermochimiques*, t. 3, p. 187.

Cet indice qui, dans le carbonate récemment calciné, est voisin de l'unité, augmente généralement après recristallisation et peut atteindre 1,5 dans des échantillons anciens. Cet effet est évidemment dû à l'absorption de l'acide carbonique atmosphérique. Faute de m'être suffisamment préoccupé de cette cause de trouble, j'avais, dans une première étude sur la dissociation du carbonate de potasse, obtenu des résultats absolument incohérents. Je n'hésite pas à attribuer à la même cause les divergences qui existent entre les chimistes sur ce sujet.

3. Voici comment varient les tensions de vapeur des systèmes constitués par l'eau et le carbonate de potasse.

1° A la température de 20°.

	Tension en millimètres de mercure.
$K^2CO^3 + 10,45 H^2O$, entièrement liquide, environ.	11,3 ^{mm}
Solution saturée.....	7,3
$K^2CO^2 + 4,06 H^2O$, cristaux humides et en même temps partiellement effleuris.....	7,3
$K^2CO^3 + 3,5 H^2O$ cristaux sec.....	7,3
+ 2,55 —	7,3
+ 2,05 —	6,7
+ 1,98 —	Tension inf. à 1 ^{mm} ,5

Les expériences ont duré plusieurs semaines. Le sel bien neutre au début, présentait à la fin un indice d'acidité de 1,16 environ.

2° A la température de 100°.

Solution saturée..... environ.	300 ^{mm}
Sel sec.....	282
$K^2CO^3 + 1,98 H^2O$	100
+ 1,50	100
+ 0,70	100
+ 0,63	100

Ces mesures mettent en évidence l'existence définie d'un hydrate de carbonate de potasse et d'un seul. Il possède, dès la température de 20°, une petite tension de dissociation, mais elle est très faible. Il ne s'effleurit que sur l'acide sulfurique concentré et seulement avec une grande lenteur. A 100°, il est très bien caractérisé par sa tension de dissociation de 100 millimètres environ.

Il correspond à la formule $K^2CO^3, 2H^2O$ et se transforme en carbonate anhydre sans former de composés intermédiaires.

4. Voici, en fonction de la température, la tension de dissociation de cet hydrate et la tension maximum de la solution saturée.

Tension en millimètres de mercure.		
	$K^2CO^3, 2H^2O.$	Solution saturée
5°.....	"	env. ^{mm} 2,5
10°.....	"	5,0
15°.....	"	5,9
20°.....	"	7,3
25°.....	"	10,0
30°.....	"	13,1
35°.....	"	16,25
40°.....	"	20,0
50°.....	"	44,0
60°.....	"	66,0
80°.....	"	147,0
90°.....	env. 57 ^{mm}	"
100°.....	100	300,0
110°.....	172	"
120°.....	275	"

5. *Action du carbonate de potasse sur l'alcool hydraté.* — La déshydratation de l'alcool hydraté par le carbonate de potasse est étroitement liée aux tensions de la vapeur de l'eau des différents systèmes formés par le carbonate de potasse et l'eau, tension maximum ou tension de dissociation.

L'action du carbonate de potasse sur un mélange d'alcool et d'eau est double. Il y a, d'une part, formation d'une solution aqueuse de carbonate de potasse, dans laquelle l'alcool est insoluble. Par suite, le mélange tend à se séparer en deux couches superposées. D'autre part, il y a déshydratation partielle de l'alcool, déshydratation qui conduit à de l'alcool assez pur. C'est ainsi que Raymond Lulle, au ^{xnr} siècle, préparait l'alcool concentré, *ultima consolatio corporis humani*.

6. 1. — Première série d'expériences faites avec 500 grammes de carbonate de potasse du commerce (11 0/0 d'eau). $K^2CO^3 + 1,05H^2O$ et 500 centimètres cubes d'alcool à des titres divers.

ALCOOL.	I.	II.	III.	IV.	V.
Titre initial.....	30°	47°	71°	85°	95°
Après 1 jour.....	»	74	»	93,3	95
— 2 jours.....	»	86	»	93,3	»
— 3 —.....	»	93,2	»	»	»
— 4 —.....	»	»	»	93,3	»
— 6 —.....	67	»	93,2	»	96
— 10 —.....	91,5	»	93,3	»	96,5
— 12 —.....	»	»	93,3	»	»
	Sol. complète $K^+CO^+ + 7,6 H^+O$	Sol. complète $K^+CO^+ + 6,3 H^+O$	Solution saturée.	Solution saturée.	Non diss.

7. II. — Seconde série d'expériences faite avec 500 grammes de carbonate de potasse desséché (0,7 0/0 d'eau) et 500 centimètres cubes d'alcool à 94°.

L'alcool marquait : Titre initial..... 94°
 Un jour après le contact..... 96
 Deux jours après le contact..... 98,3
 Quatre jours après le contact..... 98,5

Le carbonate de potasse est demeuré solide.

8. III. — Troisième série d'expériences faites avec 500 centimètres cubes d'alcool absolu à 100° et 500 grammes de carbonate de potasse contenant des quantités variables d'eau.

	CARBONATE DE POTASSE. 24 0/0 d'eau.	CARBONATE DE POTASSE. Solution saturée.
Alcool. Titre initial.....	100°	100°
Après 1 jour.....	98	97
— 2 jours.....	97	96,7
— 3 —.....	»	96,5
— 4 —.....	96,5	96,2
— 6 —.....	96	»
— 10 —.....	95,8	»

9. Ces expériences montrent clairement comment se partage l'eau entre l'alcool et le carbonate de potasse.

Le composé qui tend à se former tout d'abord est l'hydrate de carbonate de potasse. L'eau se porte ensuite sur l'alcool et constitue un système titrant entre 93°,3 et 95°,8. L'eau en surplus se porte de nouveau sur le carbonate de potasse pour faire la solution saturée et les solutions moins concentrées.

On peut, avec le carbonate de potasse, amener de l'alcool étendu à 95° environ ou à l'état anhydre. Cela dépend des proportions respectives d'eau et de carbonate de potasse qui se trouvent en présence.

10. Ces résultats s'expliquent très bien en théorie par l'existence d'un hydrate défini d'alcool. Ce composé serait partiellement dissociable à la température ordinaire. Son eau présenterait à 20° une tension de dissociation comprise entre 7^{mm},3, tension maximum de la solution saturée de carbonate de potasse et la tension très faible de l'hydrate $\text{KOCO}^2 \cdot 2\text{HO}$.

Si pour cet hydrate on adopte la moyenne entre les deux limites observées $\frac{95^{\circ},8 + 93^{\circ},8}{2} = 94^{\circ},55$, on trouve qu'il contient en poids 91,8 0/0 d'alcool, ce qui le rapproche beaucoup de l'hydrate $4\text{C}^2\text{H}^5\text{O}, \text{H}^2\text{O}$.

	Trouvé.	Théorie.	
		I.	II.
$2\text{C}^2\text{H}^5\text{O} \dots \dots \dots$	91.8	92.0	91.1
$\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O} \dots \dots \dots$	,	9.0	8.9
		101.0	100.0

N° 5. — La neutralité des sels et les indicateurs colorés par M. H. LESCŒUR.

1. Les anciens chimistes définissaient les bases par leur propriété de verdier le sirop de violettes, de rougir le papier de curcuma et de bleuir le tournesol rouge, et les acides par la propriété de rougir le tournesol bleu. Mélangeant les acides et les bases de façon à neutraliser leur action sur les indicateurs colorés, ils obtenaient le *sel moyen* ou *sel neutre*, combinaison de l'acide et de la base qui ne peut ni rougir le tournesol bleu, ni bleuir le tournesol rouge, et cette définition s'est continuée jusqu'aujourd'hui.

Cette manière de définir la neutralité des sels a soulevé des objections. Certains d'entre eux, par exemple le sulfate de zinc, rougissent le tournesol. Ils ne sont donc pas neutres suivant la définition, et pourtant les analyses ne permettent pas de la séparer des sels véritablement neutres, du sulfate de soude par exemple. Berzélius a donc proposé, en conservant pour les sels de potasse et de soude les signes de neutralité fournis par les indicateurs colorés, de ne tenir aucun compte de ce caractère pour les autres sels métalliques et de convenir, pour leur nomenclature, de se

régler sur l'analogie avec les sels de potasse correspondants. Ainsi les sulfates neutres seront ceux qui, comme le sulfate neutre de soude, contiennent trois fois plus d'oxygène dans l'acide que dans la base.

2. En réalité, à l'origine de cette question, se trouve un malentendu sur l'interprétation des signes fournis pour le tournesol, malentendu qui dure toujours.

Le tournesol contient une matière colorante rouge formant avec les alcalis des composés bleus. Dans l'eau pure ou en présence d'un acide cet indicateur sera donc rouge. Il sera bleu en présence d'un alcali libre. En présence d'une base insoluble, tantôt il demeurera rouge sans modification, comme dans le cas de l'alumine, tantôt il donnera des composés violacés, insolubles ou peu solubles, plus ou moins décomposables par l'eau et la solution se décolore plus ou moins complètement, tout en demeurant ordinairement rose.

Si, dans une solution renfermant une base insoluble et un acide minéral en excès, on verse un alcali, en présence du tournesol, de façon à passer de l'acidité à l'alcalinité du milieu, le tournesol varie du rouge au bleu et le virage est quelquefois suffisamment net pour qu'il fournisse un moyen de dosage, comme c'est le cas pour les sels d'alumine. Mais le virage se produit, non au moment où l'acide étant saturé, la précipitation de l'oxyde commence, mais quand, celle-ci étant achevée, le milieu contient de l'alcali en excès; mais ordinairement le virage est des plus obscurs et entre le moment où il y a encore de l'acide libre et celui où l'alcali se trouve en excès, pendant la période de la précipitation le tournesol passe par toutes les nuances intermédiaires entre le rouge et le bleu.

Il est rationnel de regarder comme neutre l'état du milieu pendant la période de la précipitation. Il ne contient alors ni acide, ni alcali libre. Le cas de l'alun et des sels analogues semble montrer que la coloration rouge du tournesol n'indique pas nécessairement l'acidité du milieu. Elle peut également signifier la neutralité. Les phénomènes différents qui présentent d'autres sels métalliques en raison de leur variation et de leur obscurité ne sauraient prévaloir contre cette opinion.

Cette interprétation est confirmée par l'étude des autres indicateurs aujourd'hui très nombreux.

3. La phtaléine de phénol est une matière incolore donnant avec les alcalis des composés rouges. Elle ne se combine pas aux oxydes

métalliques insolubles. Dans un milieu contenant une base insoluble et un acide en excès, si on verse un alcali, en présence de la phtaléine, la solution sera d'abord incolore par la présence d'un acide libre; celui-ci étant neutralisé et l'oxyde se précipitant, elle demeurera encore incolore et le virage au rouge n'aura lieu que lorsque la totalité de l'oxyde étant précipitée, le milieu contiendra de l'alcali en excès.

La phtaléine, par son virage, signale donc non le passage de l'acidité à l'alcalinité, mais le passage de la neutralité à l'alcalinité. Ses indications sont comparables à celles du tournesol, mais infiniment plus nettes.

4. L'héliantine (orangé Poirrier n° 3) est une matière colorante, sensiblement incolore en milieu alcalin ou neutre, mais devenant rouge en présence des acides libres. Si, dans une solution d'un oxyde métallique avec un acide en excès, on verse un alcali en présence de l'héliantine, le milieu est d'abord coloré en rose; puis le virage au jaune se produit quand tout l'acide libre est saturé. C'est ensuite seulement que commence la précipitation. Cet indicateur signale donc *le passage de l'acidité à la neutralité*. Les signes qu'il fournit sont absolument opposés à ceux du tournesol et de la phtaléine.

5. En combinant les données de ces deux ordres de matières colorantes, la notion de neutralité prend un caractère de grande netteté. La coloration rouge de la phtaléine et bleue du tournesol indiquant la présence d'un alcali libre, la coloration rose de l'héliantine indiquant la présence d'acide libre, on réservera le terme *de neutre* pour l'état d'un milieu, tel que, d'une part, l'héliantine demeure incolore, d'autre part, la phtaléine demeure incolore et le tournesol rouge.

On reconnaît ainsi que les sels, tels que l'alun, le sulfate de zinc, etc., que Berzélius considérait comme acides au tournesol, sont en réalité neutres aux réactifs colorés et que dans la question de la neutralité des sels, il y a concordance entre la théorie et les données des indicateurs colorés.

6. La convention de Berzélius n'est pourtant pas inutile. Nous avons, en effet, dans ce qui précède, fait abstraction des réactions propres des indicateurs colorés; mais ces corps ont des fonctions chimiques et sont doués de tendances acides ou autres dont il faut tenir compte, surtout vis-à-vis des corps ayant des tendances de même ordre.

Ainsi le tournesol est un acide faible, capable de réagir pour son compte sur certains oxydes métalliques. Opposé à un alcali, il cède la totalité de la base aux acides forts, mais non aux acides faibles. Il en garde une partie qu'il ne cède que devant un excès plus ou moins fort de l'acide antagoniste. D'où des phénomènes de partage et d'équilibres progressifs qui se traduisent par des variations corrélatives dans les colorations observées.

Les mêmes faits existent pour l'orangé et à un moindre degré pour la phtaléine.

Les données des indicateurs colorés se trouvent donc en défaut dans certains cas, pour lesquels il est encore nécessaire de définir conventionnellement la neutralité; mais on peut espérer que la découverte d'indicateurs convenables, restreindra de plus en plus le nombre de ces exceptions.

**N° 6. — Sur le dosage alcalimétrique des métaux ;
par M. H. LESCŒUR.**

Principes généraux.

1. Toute analyse quantitative comporte trois opérations :

1° La prise d'essai; évaluation de la quantité de l'échantillon mise en expérience ;

2° Le traitement chimique en vue de séparer les divers composants et d'amener les éléments à des états propres à leur détermination ;

3° Enfin l'évaluation des quantités respectives des divers éléments.

Pour les déterminations initiale et finale, on a en général le choix entre les méthodes pondérales et volumétriques.

Les gaz et les liquides sont, de préférence, déterminés en volumes, les solides en poids. Il est difficile d'éviter la pesée pour la prise d'essai, surtout quand il s'agit de substances solides ; mais il doit toujours être possible d'effectuer par l'une ou l'autre méthode la détermination finale.

D'une façon générale, les méthodes pondérales sont plus précises et conviennent mieux aux recherches scientifiques. Les méthodes volumétriques sont plus rapides et s'appliquent mieux à l'industrie. Il importe donc, à l'industrie surtout, que nos connaissances en chimie volumétrique s'étendent et se précisent.

2. La plupart des métaux peuvent être dosés sous la forme

d'oxydes; mais les méthodes diffèrent essentiellement selon que ces oxydes sont ou ne sont pas solubles dans l'eau.

Pour ceux qui sont solubles, comme c'est le cas des métaux alcalins et alcalino-terreux, la voie volumétrique est la seule praticable et son emploi réglé par Gay-Lussac, Mohr, etc., constitue l'un des chapitres les mieux connus de la volumétrie.

On sait que les oxydes alcalins forment avec le tournesol un composé bleu, tandis que les acides transforment ce produit en une couleur rouge si l'on ajoute progressivement à la solution d'un alcali, en présence du tournesol, un acide minéral, il arrive un moment où, le milieu étant encore bleu, il suffit d'une goutte de l'acide pour que le milieu devienne rouge. C'est ce phénomène qu'on appelle le virage. Il indique la formation du sel neutre et, si l'on a employé un acide de force connue (acide titré), il permet, d'après le volume qu'il a été nécessaire d'ajouter, de calculer la quantité d'alcali qui se trouvait dans la solution.

Les autres métaux donnent des oxydes insolubles dans l'eau. Il est impossible de leur appliquer la méthode alcalimétrique directe qui réussit avec les composés précédents. Ils ne sont guère dosés à l'état d'oxyde que par pesée.

3. C'est du moins le résultat auquel on est arrivé tant qu'on a employé le tournesol comme indicateur. Celui-ci, vis-à-vis des bases insolubles, est susceptible de former des composés violacés, insolubles ou peu solubles, plus ou moins décomposables par l'eau. La solution tend à se décolorer plus ou moins complètement. Les changements de teinte sont lents, incertains. Toutes les indications deviennent parfaitement obscures.

4. Nous possédons aujourd'hui tout un choix d'indicateurs variés, quelques-uns bien préférables au tournesol. Deux sont fréquemment employés : la phtaléine et l'héliantine.

La phtaléine du phénol est une matière incolore donnant avec les alcalis des composés rouges. Elle ne se combine pas aux oxydes métalliques insolubles. Dans un milieu contenant une base insoluble et un acide en excès, si on verse un alcali en présence de la phtaléine, la solution est d'abord incolore par suite de l'existence d'un acide libre. Celui-ci étant neutralisé et l'oxyde se précipitant, elle demeure encore incolore et le virage au rouge n'a lieu que lorsque la totalité de l'oxyde étant précipitée, le milieu contient de l'alcali en excès.

La phtaléine, par son virage, signale donc le passage de la neu-

tralité à l'alcalinité. Ses indications sont, en général, comparables à celles du tournesol ; mais infiniment plus nettes.

5. L'héliantine (orangé Poirrier n° 3, tropéoline D) est une matière colorante, sensiblement incolore en milieu alcalin ou neutre ; mais devenant rouge en présence des acides minéraux libres. Si, dans une solution d'un oxyde métallique avec un acide en excès, on verse un alcali, en présence de l'héliantine, le milieu est d'abord coloré en rose ; puis le virage au jaune se produit quand tout l'acide libre est saturé. C'est ensuite seulement que commence la précipitation de l'oxyde métallique. Cet indicateur signale le passage de l'acidité à la neutralité. Les données qu'il fournit sont absolument opposées à celles de la phtaléine.

Ces indicateurs se comportent comme le tournesol dans l'alcalimétrie proprement dite ; mais de plus, vis-à-vis des bases insolubles, leurs indications sont d'une netteté absolue. Il devient donc possible par leur usage d'étendre à la plupart des oxydes métalliques les procédés de l'alcalimétrie.

Les données que fournissent ces deux indicateurs ne sont pas équivalentes. On doit donc régler leur emploi d'une façon différente.

6. *Emploi de l'héliantine.* — On peut avec l'héliantine et au moyen d'une liqueur acide titrée, doser une base insoluble. Le virage s'effectue au moment où, toute la base étant saturée, une certaine quantité d'acide en excès se répand dans le milieu. Ce procédé est celui qui sert au dosage des alcalis ; mais il est ici moins recommandable. En effet, la dissolution de la base insoluble par l'acide n'est pas instantanée.

Chaque addition d'acide est suivie de l'acidité momentanée du milieu et produit la coloration rouge de l'indicateur ; par l'agitation et au bout de quelque temps le milieu redevient neutre et la coloration disparaît. C'est seulement quand la coloration est définitive que l'acidité est atteinte. En pratique, le terme est assez difficile à reconnaître.

Il est plus avantageux de procéder indirectement en employant la méthode par retour. La base est dissoute dans un volume connu d'acide titré en excès et, la dissolution opérée, on revient à la neutralité en versant une solution alcaline exactement équivalente. Le volume d'acide, diminué du volume d'alcali employé, représente la base.

7. *EXEMPLE : Dosage de l'oxyde de cuivre contenu dans une solution de nitrate de cuivre.* — 20 centimètres cubes évaporés et cal-

cinés ont laissé $0^{\text{sr}},087$ d'oxyde de cuivre. 20 centimètres cubes ont été précipités par la soude et le précipité bien lavé a été, avec son filtre, dissous dans 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime. On a ensuite ajouté une goutte d'héliantine et ramené la neutralité en versant une liqueur alcaline décime. Le virage s'est produit quand le volume de celle-ci a été de $7^{\text{cc}},3$ qui, retranché de 30 centimètres cubes, donne $22^{\text{cc}},7$ pour le volume d'acide décime neutralisé par l'oxyde de cuivre.

Cela fait $0^{\text{sr}},090$ d'oxyde de cuivre.

8. Emploi de la phtaléine. — Il est impossible, avec la phtaléine, d'opérer de la même façon, cet indicateur n'étant pas modifié par le passage de l'état neutre du milieu à l'état acide, mais il permet de procéder d'une façon inverse, en versant une solution alcaline dans un sel neutre dissous et de saisir le moment où la précipitation de la base insoluble est complète. C'est alors seulement que cet indicateur vire au rouge. Si donc on opère avec une liqueur titrée, on obtient très aisément l'oxyde contenu dans la solution neutre.

9. EXEMPLE : Dosage de l'alumine contenue dans l'alun d'ammoniaque. — Nous prenons 5 grammes d'alun ammoniacal que nous avons dissous dans l'eau et étendu à 1 litre. 100 centimètres cubes sont précipités par l'ammoniaque. Poids d'alumine trouvé $0^{\text{sr}},049$.

100 centimètres cubes sont additionnés d'une goutte de phtaléine, puis on verse la liqueur alcaline décime, le virage a lieu à 30 centimètres cubes, ce qui représente $0^{\text{sr}},0515$ d'alumine.

10. Au titrage par addition directe de la liqueur alcaline titrée, il est quelquefois avantageux de substituer le procédé en retour, qui consiste à ajouter d'emblée un volume connu d'alcali en excès et à revenir à la neutralité au moyen de l'acide titré, après ébullition et filtration, s'il y a lieu.

L'ébullition est nécessaire quand les bases ont de la tendance à former des sous-sels peu solubles, qui se précipitent avant la saturation complète. Pour détruire ces sous-sels le contact à froid d'un excès d'alcali ne suffit pas toujours, tel est le cas des sels de bismuth, qui exigent une ébullition prolongée.

La filtration convient quand le précipité est coloré et masque par sa couleur propre, la couleur de l'indicateur : c'est le cas du fer, du cuivre, de l'argent, etc. En usant de solutions étendues et avec un peu d'habitude on arrive dans presque tous les cas à distinguer le virage malgré la coloration du milieu. Il est donc rarement indispensable d'avoir recours à la filtration.

11. Emploi des deux indicateurs. — Si l'on emploie simultanément les deux indicateurs, la méthode prend un caractère de grande généralité. Elle comprend alors, comme cas particuliers, les deux procédés qui viennent d'être décrits.

Le milieu peut renfermer une base métallique et un acide en excès. On verse alors goutte à goutte la liqueur alcaline. La décoloration de l'héliantine se produit au moment où l'acide libre se trouve saturé. Ensuite a lieu la précipitation de la base en milieu sensiblement incolore et enfin la coloration de la phthaléine au moment où un excès d'alcali se répand dans la solution. La quantité de liqueur alcaline titrée, versée entre les deux virages correspond à l'oxyde en solution et permet d'en calculer le poids.

12. EXEMPLE : Dosage de l'alumine contenue dans une solution acide de sulfate d'alumine. — 50 centimètres cubes ont été précipités par l'ammoniaque et ont donné 0^{gr},150 d'alumine.

50 centimètres cubes ont été additionnés de deux gouttes d'héliantine. Puis on verse l'alcali normal. Le virage de l'orangé a lieu quand on en a ajouté 20^{cc},9. On a mis alors une goutte de phthaléine et l'on a continué l'addition d'alcali. Le virage de la phthaléine a eu lieu à 30 centimètres cubes. La différence entre les deux virages est 9^{cc},1, ce qui représente 0^{gr},155 d'alumine.

13. Le milieu peut encore contenir une base métallique et un excès d'alcali. On procède alors avec une liqueur acide et les virages ont lieu en sens inverse. Il est indifférent en théorie de marcher de l'état acide à l'état alcalin du milieu, ou de l'état alcalin à l'état acide. Le seul point essentiel est de noter la durée de la neutralité du milieu, l'intervalle entre les deux virages. En pratique, ce procédé est peu recommandable : la redissolution des oxydes par la liqueur acide se faisant lentement et le virage de l'héliantine devenant difficile à observer.

14. Les développements qui précèdent suffisent à établir les principes et la théorie de la méthode que j'ai en vue de faire connaître. Dans les applications qui en seront faites au dosage volumétrique des différents métaux, les détails qui conviennent seront donnés à leur place.

N° 7. — Sur le dosage alcalimétrique des métaux; par M. H. LESCŒUR.

Indicateurs et liqueurs titrées.

1. La réussite en volumétrie est tout entière dans les précautions minutieuses avec lesquelles on réalisera les conditions opératoires,

Il n'est donc pas superflu de consacrer quelques lignes aux indicateurs et aux liqueurs titrées pour préciser leur emploi le plus avantageux.

2. Phtaléine. — La phtaléine du phénol s'emploie en solution alcoolique (1 gr. dans 30 gr. d'alcool neutre). Son pouvoir colorant est intense. Une goutte suffit comme indicateur. Ordinairement le virage est fort net. Une goutte de liqueur alcaline ou acide suffit pour faire passer le milieu de l'état incolore à la couleur rouge foncé, ou réciproquement. Exceptionnellement le virage est paresseux, la teinte passe par le rose pâle.

Cette apparence peut tenir à plusieurs causes : le plus ordinairement, elle est due à la présence de l'acide carbonique. Vis-à-vis des alcalis, la phtaléine manifeste des tendances acides de même ordre à peu près que celles de l'anhydride carbonique. L'alcali tend à se partager entre les deux, suivant leurs proportions respectives. L'intensité de la coloration rouge est donc diminuée. Elle peut disparaître pour un excès convenable d'acide carbonique. Dans les conditions habituelles, la solubilité de ce gaz étant faible et les bicarbonates alcalins partiellement décomposés par l'eau, il reste une faible teinte rose, indice d'un commencement de partage de l'alcali avec l'indicateur.

3. Quoi qu'il en soit, il en résulte une diminution dans la sensibilité de l'indicateur et une erreur dans ses indications.

Versons en effet un acide dans un alcali contenant de l'acide carbonique, la saturation de l'alcali libre aura lieu tout d'abord ; puis se produira celle du carbonate qui mettra en liberté de l'acide carbonique. Celui-ci s'accumulera dans la liqueur et amènera la décoloration progressive de l'indicateur, avant que tout l'alcali ait été saturé par l'acide. Il y a donc en même temps diminution de la netteté du virage et erreur, celle-ci étant d'autant plus forte qu'il y a plus d'acide carbonique.

Il conviendra donc, pour atténuer l'erreur, de pousser l'addition d'acide jusqu'à décoloration totale.

Si l'on procède inversement et que l'on verse un alcali carbonaté dans un acide, il y aura également accumulation d'acide carbonique dans le liquide. La coloration ne se montrera qu'avec un certain retard, après que la totalité de l'acide aura été saturée par l'alcali et elle se fera progressivement. D'où, comme dans le cas précédent, diminution de la netteté du virage et erreur d'autant plus grande qu'il y a plus d'acide carbonique.

Il conviendra dans ce cas de cesser l'addition d'alcali dès la plus légère coloration.

4. On peut facilement se mettre à l'abri des causes d'inexactitudes provenant de l'acide carbonique. Il suffit d'opérer à l'ébullition.

Il conviendra, si l'on opère à froid, de faire usage d'eau récemment bouillie et de solutions titrées dépourvues d'acide carbonique.

5. Une autre cause de trouble dans les indications de la phtaléine se trouve dans la solubilité de certains oxydes réputés insolubles. Il ne s'agit pas seulement de la magnésie qui est assez soluble pour rougir cet indicateur comme le ferait un véritable alcali; mais aussi de l'oxyde de plomb, de l'oxyde d'argent et d'autres encore qui communiquent une teinte rose plus ou moins sensible à cet indicateur. Cette propriété rend possible avec la phtaléine le dosage alcalimétrique direct de la magnésie comme celui de la chaux ou de la baryte, elle ne laisse pas que de gêner plus ou moins sérieusement dans le dosage de l'argent et du plomb.

6. Une autre cause d'erreur provient de ce que le précipité formé par l'alcali dans les solutions de sels métalliques n'est pas toujours de l'oxyde pur; mais emprisonne souvent une certaine quantité de sel non décomposé ou d'un sous-sel. Celui-ci, se trouvant à l'état insoluble ou peu soluble sort du champ de la réaction. Le virage se produit avant l'addition d'une molécule d'alcali.

Mais au bout d'un instant, la dissolution du sel non décomposé s'effectuant lentement, le milieu redevient neutre et la coloration rouge disparaît.

Cette cause d'erreur est d'autant plus importante que l'on opère en solutions plus concentrées. Elle disparaît en solutions suffisamment étendues.

Nous avons précédemment indiqué comment on pouvait annuler cette cause d'erreur en ajoutant un excès d'alcali, soit à froid, soit à l'ébullition et en affectuant le virage en retour au moyen d'un acide titré.

7. *Héliantine*. — 1 gramme dans 100 centimètres cubes d'alcool. Le pouvoir colorant de l'héliantine n'est pas aussi intense que celui de la phtaléine. Il faut 2 ou 3 gouttes de cette liqueur pour 50 centimètres cubes de cette solution.

Il y a en général avantage à opérer le virage de l'héliantine en liqueur concentrée et celui de la phtaléine en solutions étendues. On attendra donc pour diluer les solutions que le premier virage soit effectué.

Le virage de l'héliantine n'égale pas la netteté de celui de la phtaléine. Du rouge groseille, il passe successivement au jaune orangé, puis au jaune citron. C'est ce dernier aspect qui indique la neutralité et qu'il convient de prendre comme point de repère.

8. Les indications de l'héliantine, très précises avec les acides minéraux forts, perdent une partie de leur netteté vis-à-vis des acides faibles. Si, dans la solution d'un acide faible, l'acide oxalique par exemple, on verse lentement un alcali, avant la neutralité et à son voisinage, entre les composants soude, acide oxalique, héliantine, il se fait un partage, un équilibre progressif qui se traduit par un changement graduel de la coloration. Le virage perd sa netteté.

L'usage de l'héliantine doit donc être réservé au cas des acides minéraux forts.

9. Les indications de l'héliantine deviennent également fort obscures dans certains cas, notamment en présence du peroxyde de fer. Ainsi, si l'on ajoute lentement un alcali à une solution acide de perchlorure de fer, la solution d'abord rouge a sa teinte modifiée avant la saturation de la totalité de l'acide existant théoriquement et la teinte jaune n'est atteinte que longtemps après le moment marqué pour la neutralité. Ces phénomènes ne sont pas dus à la défaillance de l'indicateur, mais ils sont le témoignage d'équilibres complexes qui ont lieu entre l'eau, l'acide chlorhydrique et le perchlorure de fer.

10. Quoi qu'il en soit de ces imperfections, l'emploi de ces deux indicateurs s'impose en alcalimétrie. La phthaléine doit être substituée au tournesol qu'elle remplace avantageusement dans tous ses usages. L'héliantine est indispensable pour signaler le passage de la neutralité à l'acidité. Ce dernier laisse quelque peu à désirer; on trouvera sans doute à le remplacer par un agent plus avantageux pris dans les indicateurs de même fonction, c'est-à-dire signalant le passage de l'état neutre à l'état acide.

11. *Liqueurs titrées.* — La théorie indique qu'il faut choisir des acides et des alcalis forts pour constituer les liqueurs employées en alcalimétrie. C'est avec eux, en effet, que les phénomènes d'équilibre et de partage avec les indicateurs sont réduits à leur minimum. C'est en les employant que les virages sont les plus nets.

Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique peuvent servir indifféremment. L'acide oxalique, préconisé par Mohr, est moins recommandable. Les commodités qu'il présente en permettant de faire avec une simple pesée, une liqueur titrée type, sont contre-

balancées et au delà par l'infériorité des résultats qu'il produit vis-à-vis des indicateurs. Ainsi

	Avec la phtaléine.	Avec l'héliantine.
10 ^{cc} d'acide chlorhydrique normal ont exigé en alcali normal.....	10,1	10
10 ^{cc} d'acide oxalique normal ont exigé en alcali normal.....	10,1	8,3 peu net (1)
10 ^{cc} d'acide chlorhydrique N/10 ont exigé en alcali N/10.....	10	10
10 ^{cc} acide oxalique N/10 ont exigé en alcali N/10.....	10	8 (1)

12. L'emploi, comme liqueur alcaline, de la dissolution de carbonate de soude comme l'indiquait Gay-Lussac, est généralement abandonné et remplacé avec juste raison par les alcalis caustiques préconisés par Mohr.

Il importe d'apporter le plus grand soin à la préparation de l'alcali normal. Il doit être non seulement exempt d'acide carbonique, mais aussi dépourvu d'alumine ou de toute autre base insoluble dissoute par l'alcali. On emploiera donc dans sa préparation non seulement du carbonate de potasse et de soude purs, mais aussi un lait fait avec de la chaux exempte d'alumine.

13. Il est ensuite difficile de conserver sans altération la liqueur normale ainsi préparée. L'absorption de l'acide carbonique de l'air est inévitable; le titre des solutions tend à s'affaiblir vis-à-vis de la phtaléine, tandis qu'il demeure sensiblement fixe vis-à-vis de l'héliantine. De plus, le virage de la phtaléine perd en netteté.

A certains points de vue, l'emploi de la baryte comme alcali titré présente des avantages. Comme la soude, la solution de baryte absorbe l'acide carbonique de l'air. Mais le carbonate formé se précipite. Le titre s'altère et doit être fréquemment vérifié, mais il demeure indépendant de la nature de l'indicateur.

14. Les solutions décimales sont le plus ordinairement employées. Quand il s'agit de solutions normales, la baryte ne peut être employée à raison de sa faible solubilité. En mélangeant baryte et soude caustique, on peut préparer un alcali normal présentant les mêmes avantages que la solution de baryte.

Quoi qu'il en soit de leur composition, liqueurs alcalines et liqueurs acides doivent s'équivaloir.

(1) Le virage commence et se fait graduellement.

15. Quand on employait le tournesol comme indicateur, on était forcé de tenir compte de l'intervalle qui s'écoulait dans le virage entre la coloration bleue franche et la coloration rouge pelure d'oignon. On était obligé pour un titrage d'aller constamment du bleu au rouge pelure d'oignon (c'était le point de repère de Gay-Lussac) ou réciproquement du rouge au bleu (c'était le point de repaire de Mohr). On ne pouvait employer indifféremment le même acide normal.

L'acide normal de Gay-Lussac devant aller jusqu'à la coloration rouge pelure d'oignon devait être plus fort que l'acide de Mohr qui devait s'arrêter à la coloration bleue. Il y avait donc lieu de titrer en conséquence les solutions normales.

Avec les nouveaux indicateurs toutes ces distinctions deviennent inutiles.

Une seule goutte d'alcali ou d'acide décime suffit à déterminer le virage de la phtaléine. Il est donc indifférent de procéder de la coloration à la décoloration ou inversement, à une goutte près de la liqueur décime, soit 0^{cc},05 environ correspondant à une erreur qui ne dépasse pas en général l'ordre des dixièmes de milligrammes.

Pour l'héliantine, il importe de prendre comme point de repère la couleur jaune citron ou la décoloration qui correspond à la neutralité exacte et de familiariser son œil avec cette teinte.

16. Dans le contrôle des liqueurs alcalines et acides l'une par l'autre, le virage des deux indicateurs employés simultanément devrait en théorie se succéder sans intervalle, la neutralité du milieu étant une pure conception virtuelle. En fait il y a toujours une période de neutralité effective pendant laquelle le mélange demeure incolore entre la décoloration de la phtaléine qui vient de s'effectuer et la coloration de l'héliantine qui va se produire ou inversement. Mais cette période doit être de courte durée et ne pas correspondre à plus d'une ou deux gouttes de liqueurs titrées décimes. S'il en était autrement, cela indiquerait une imperfection des liqueurs titrées, ordinairement la présence d'acide carbonique ou d'alumine dans l'alcali. Cette épreuve fournit le meilleur criterium de la bonne constitution des liqueurs titrées.

17. *Correction du titre des liqueurs.* — Il est important que les liqueurs alcalines et acides s'équivalent exactement. On est donc fréquemment conduit à corriger la composition de liqueurs titrées de façon à les amener exactement au titre d'une liqueur type.

10. Premier cas. — La liqueur titrée est trop forte. Par exemple, une liqueur de soude est telle que 9^{cc},7 correspondent à 10 centimètres cubes de l'acide type. Il suffira d'étendre d'eau 970 centimètres cubes de la liqueur de soude de façon à les amener à 1000 centimètres cubes.

19. Second cas. — La liqueur titrée est trop faible. Par exemple une liqueur de soude est telle que 11 centimètres cubes valent 10 centimètres cubes de l'acide type. Il faut mélanger avec une solution plus concentrée. Supposons qu'on ait une provision de soude telle que 10 centimètres cubes valent 42 centimètres cubes de l'acide type. On fera un mélange avec

1100 ^{cc} de liqueur inexacte valant.....	1000 ^{cc} de liqueur type
100 de provision de soude valant...	420 —
220 d'eau.....	"
Total.. 1420 de liqueur corrigée valant.....	1420

20. Contrôle du titre des liqueurs alcalimétriques. — L'analyse chimique employée pour la fabrication et le contrôle des liqueurs titrées est un moyen fastidieux.

La confection de liqueurs types comme point de départ de l'alcalimétrie et comme moyen de contrôle est plus pratique. Gay-Lussac préparait avec du carbonate de soude pur et calciné (52^{gr},925 par litre) une liqueur alcaline normale à laquelle il rapportait les autres liqueurs acides ou alcalines.

Mohr faisait avec 62,85 d'acide oxalique cristallisé un litre d'une solution acide type à laquelle il rapportait la préparation des autres liqueurs alcalines ou acides.

21. Quelles que soient les précautions que l'on prenne pour la conservation de ces liqueurs types, condition de l'exactitude de toutes les autres, il arrive un moment où leur intégrité inspire des doutes. On est donc fréquemment obligé à les détruire et à les refaire. Il est préférable pour le contrôle des liqueurs alcalimétriques de se reporter directement aux corps solides qui servent de point de départ.

Par exemple, pour le contrôle et la confection d'une liqueur normale acide suivant Gay-Lussac, on pèsera 0^{gr},529 de carbonate de soude calciné et, après dissolution dans l'eau, on vérifiera qu'ils correspondent bien à 10 centimètres cubes de la solution essayée.

Pour le contrôle et la confection d'une liqueur normale alcaline

suivant Mohr, on pèsera 0^{gr},63 d'acide oxalique pur que l'on dissoudra dans l'eau et l'on vérifiera qu'ils correspondent bien à 10 centimètres cubes de la provision essayée. On peut avoir en provision une certaine quantité de cet acide préparé d'avance pour s'en servir au besoin. Mohr (1) et M. Maumené (2) ont indiqué les précautions à suivre pour obtenir ce corps parfaitement exempt d'oxalates alcalins. J'ai, de mon côté, montré (3) que cet acide était susceptible, surtout dans les périodes d'humidité, de fixer un excès d'eau, d'où le titre légèrement trop faible des liqueurs fabriquées par cette méthode. En plaçant la provision d'acide oxalique cristallisé sous une cloche contenant de l'acide sulfurique à 53° Baumé, on évite cette cause d'erreur. L'acide sulfurique émet assez de vapeur d'eau pour que les cristaux n'aient aucune tendance à s'effleurir et l'état hygrométrique est assez faible pour que le degré supérieur d'hydratation ne puisse se produire.

22. Depuis quelques années, j'emploie comme moyen de contrôle de la composition des solutions alcalines titrées, l'acide picrique. Ce corps se trouve très pur dans le commerce. Il peut du reste être purifié sans difficulté par une simple cristallisation dans l'eau chaude et il se conserve à l'air sans altération. Son virage avec la phtaléine est des plus net en présence des alcalis. Son poids moléculaire est fort élevé : 229. Cependant il présente l'inconvénient d'être peu soluble. Pour dissoudre un centième d'équivalent 2^{gr},29, il ne faut pas moins de 400 grammes d'eau environ.

Comme exemple je donnerai la vérification suivante d'une solution normale de soude caustique.

On a pesé 2^{gr},290 d'acide picrique qu'on a dissous à l'ébullition dans 500 centimètres cubes d'eau. Puis on a ajouté deux gouttes de phtaléine et l'on a versé la solution alcaline à essayer. Le virage s'est produit entre 10 centimètres cubes et 10^{cc},05.

La vérification d'une solution décime de baryte se fait également bien. On pèse 0^{gr},229 d'acide picrique que l'on a dissous dans 100 centimètres cubes environ d'eau à l'ébullition. On ajoute une goutte de phtaléine, puis on verse l'alcali. Dans une expérience le virage s'est produit entre 10^{cc},3 et 10^{cc},4. La solution est donc trop faible.

(1) MOHR, *Traité d'analyse chimique*, revu par Claesson, p. 93.

(2) MAUMENÉ, *Comptes rendus*, t. 53.

(3) H. LESCŒUR, Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 19).

**N° 8. — Sur le dosage alcalimétrique des métaux ;
par M. H. LESCŒUR.**

Magnésie.

1. La magnésie diffère des terres alcalines en ce qu'elle est insoluble et son insolubilité est assez grande pour qu'on puisse la doser à l'état d'oxyde. Elle est pourtant assez soluble pour faire virer au rouge la phtaléine du phénol ; ce que ne font pas les autres oxydes terreux.

Ces propriétés fournissent un moyen rapide de doser la magnésie dans ses sels et de la séparer des autres éléments.

2. On a fait une liqueur de magnésie avec 123 grammes de sulfate de magnésie cristallisé. Le titre de la liqueur a été ensuite reconnu par une analyse pondérale (phosphate-ammoniac-magnésien) et ramené à être exactement normal.

3. 10 centimètres cubes de la liqueur précédente sont précipités par l'hydrate de soude et le précipité recueilli et lavé. Le filtre et son contenu sont ensuite placés dans un petit vase de Bohême avec de l'eau et une goutte de phtaléine, puis on verse l'acide chlorhydrique normal jusqu'à décoloration de l'indicateur.

4. En pratique cette méthode directe ne réussit pas, parce que la magnésie, surtout quand elle a été précipitée à chaud, met une certaine lenteur à se dissoudre.

Il est préférable d'ajouter d'emblée 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal et un peu d'eau, puis de faire bouillir et de revenir à l'alcalinité en faisant couler une solution alcaline exactement équivalente à l'acide employé.

Au moment où la phtaléine est colorée en rouge, on lit le volume d'alcali employé ; retranché du volume d'acide (20^{cc} dans le cas actuel) il représente la magnésie.

Les résultats ainsi obtenus ont été, la théorie exigeant 10 centimètres cubes :

Premier essai.....	9,9 ^{cc}
Second essai.....	9,9

5. Le même résultat a été obtenu en prenant 10 centimètres cubes d'une solution décime de magnésie (solution précédente étan-

(due dix fois) et en se servant de solution alcaline et acide décimor-
males. On a trouvé, au lieu de 10 centimètres cubes :

Premier essai.....	10, ^{cc} ₂
Second essai.....	10, ₁
Troisième essai.....	10, ₁

Les résultats sont les mêmes si l'on précipite la magnésie par un carbonate alcalin au lieu d'employer un alcali caustique.

6. Séparation de la magnésie et des autres oxydes. — Théori-
quement la magnésie peut être séparée de toutes les bases insolu-
bles en raison de sa solubilité relative et des bases solubles en
raison de son insolubilité relative. Si on traite par un alcali caus-
tique un mélange de différents sels et de magnésie, celle-ci ne
précipitera qu'en dernier lieu.

Si l'on emploie la phtaléine comme indicateur, on sera averti par
la coloration du milieu que la précipitation de la magnésie com-
mence.

En arrêtant à ce moment l'addition de l'alcali, on pourra séparer
par le filtre les bases insolubles, puis on continuera à verser
l'alcali qui précipitera la magnésie. Les autres bases réellement
solubles demeureront en solution. On pourra donc séparer la ma-
gnésie par une seconde filtration.

7. Par exemple nous avons pris :

Solution décime de magnésie	10 ^{cc}
— de zinc.....	10

On a ajouté une goutte de phtaléine, puis d'emblée 15 centi-
mètres cubes de soude décime. La solution, devenue franchement
rouge, est portée à l'ébullition ; puis on verse l'acide chlorhydrique
décime jusqu'à complète décoloration.

Il en a été employé exactement 5 centimètres cubes. La diffé-
rence — 15 — 5 = 10 centimètres cubes représente la valeur en
soude décime des bases insolubles, ici l'oxyde de zinc. On sépare
par filtration et l'on précipite la partie soluble par un excès de
soude caustique. L'hydrate de magnésie précipité est recueilli,
lavé et dissous dans 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique
décime en présence d'une goutte de phtaléine. On revient en-
suite par une solution décime de soude à l'alcalinité du milieu et
à la coloration de la phtaléine qui se produit à 10 centimètres
cubes.

Les résultats de la séparation peuvent donc être ainsi représentés en centimètres cubes de soude décime :

Oxyde de zinc.....	10 ^{cc}
Magnésie	10

8. *Cas de l'alumine.* — La séparation présente quelques difficultés dans le cas où le mélange renferme de l'alumine. Cet oxyde en se précipitant entraîne une partie de la magnésie à l'état insoluble, de sorte que, bien que l'on arrête l'addition d'alcali au moment où le milieu commence à se colorer, on ne trouve plus, dans la dissolution, qu'une partie seulement de la magnésie.

On doit, dans ce cas, commencer par se débarrasser de l'alumine en sursaturant la solution par un alcali caustique dans lequel l'alumine se dissout, tandis que la magnésie n'est pas soluble.

9. *Exemple.* — On a pris :

Solution décime de magnésie.....	10 ^{cc}
— d'alumine (Al ² O ³).....	10

On a précipité le mélange par un excès notable de soude caustique, le précipité a été recueilli, lavé et traité, avec son filtre, par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime. On a ajouté de l'eau et fait bouillir, puis on a mis une goutte de phtaléine et l'on a versé la soude décime. La coloration s'est produite à 10^{cc},8 soit 20 — 10,8 = 9,2 pour la magnésie.

On a d'ailleurs séparé par filtration la dissolution et précipité de nouveau la magnésie par la soude. On a retrouvé 9^{cc},3 pour sa valeur en alcali décime.

Une petite quantité de magnésie $0,8 \times 2 = 1,6$ milligrammes manque, sans doute retenu par l'alumine qui n'avait pas été entièrement dissoute. On la retrouverait par un nouveau traitement des parties insolubles restées sur le filtre.

10. *Cas de la chaux.* — Quand le mélange contient en même temps que de la magnésie des sels de chaux, celle-ci est précipitée par les alcalis en même temps que la magnésie et ne peut ensuite être complètement enlevée par le lavage. Rose (1) avait déjà fait observer que l'hydrate de chaux est totalement insoluble dans les solutions alcalines.

(1) H. ROSE, *Traité de chimie analytique*, édition française. Paris, Victor Masson, 1856 (*Analyse qualitative*, p. 32).

11. *Exemple.* — On a pris :

Solution décime de magnésie.....	10 ^{cc}
— de chlorure de calcium.	10

On a précipité par la soude en excès et lavé, puis dissous dans 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime, puis on est revenu à l'alcalinité par la soude décime et la phtaléine. Le virage a eu lieu à 4^{cc},8 soit $20 - 4,8 = 15^{\text{cc}},2$ pour le volume de l'acide décime saturé.

Les 52/100 de la chaux se trouvent avec la magnésie.

12. Dans ce cas on sépare la chaux, par le carbonate d'ammoniaque qui ne précipite pas la magnésie. La partie demeurée insoluble est ensuite additionnée de soude caustique et portée à l'ébullition jusqu'au départ de toute l'ammoniaque. On a ainsi obtenu pour la valeur en soude décime des deux constituants du mélange:

Chaux	9,7 ^{cc}
Magnésie	10,5

N° 9. — Sur le dosage alcalimétrique des métaux;
par M. H. LESCŒUR.

Dosage du zinc (en collaboration avec M. Cl. LEMAIRE).

I

1. Au cours de recherches sur la dissociation des hydrates salins, j'avais employé avec succès, pour le dosage du zinc et des autres métaux, la liqueur alcaline décime en présence de deux indicateurs, l'héliantine et la phtaléine. Les résultats ainsi obtenus concordaient sensiblement avec la théorie qui veut qu'une molécule d'alcali précipite une molécule de base métallique (1).

2. Vers le commencement de l'année 1894, M. Barthe décrivait au *Bulletin de la Société Chimique* un procédé pour doser le zinc par liqueur titrée ne différant de la méthode précédemment indiquée que par la substitution de la teinture de rose trémière à l'héliantine. Mais les résultats annoncés ne s'accordaient pas avec mes observations. M. Barthe attribuait au précipité fourni par le précipité formé par la solution alcaline dans le sel de zinc, au moment où a lieu le virage de la phtaléine, la composition $\text{SO}_4\text{Zn}(\text{ZnO})^4$.

(1) H. LESCŒUR, Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e et 7^e séries).

4 molécules d'alcali précipiteraient donc 5 molécules de zinc (1).

3. Au commencement de 1896, M. L. de Koninck, professeur à l'Université de Liège, publiait, sur le même sujet, un article dans le *Chemiker Zeitung*, d'où il résulte que le dosage volumétrique de zinc, en se servant de la phtaléine et de l'héliantine comme indicateurs, donne bien lieu à des écarts dans le sens indiqué par M. Barthé. Mais les résultats qu'il obtient sont différents de ceux de M. Barthé. Il faudrait 8 molécules d'alcali pour précipiter 9 molécules d'oxyde de zinc.

Du reste, en chauffant, on obtiendrait la réaction théorique ou à peu près. Mais le procédé ne serait guère susceptible d'application pratique en raison de l'incertitude du virage.

4. Plus récemment, M. Dementieff proposait un procédé de dosage volumétrique de l'oxyde de zinc, en dissolvant cet oxyde dans une solution concentrée de soude, puis revenant, par l'addition d'un acide titré, d'abord à la neutralité, en présence de la phtaléine, puis à l'acidité en présence de l'héliantine. La différence entre les deux virages représente (fort exactement d'après l'auteur) la quantité de zinc. M. Dementieff n'a point vu qu'il n'était point nécessaire d'agir successivement avec l'un, puis avec l'autre des indicateurs, mais qu'il pouvait les employer simultanément et réunir en une seule les deux opérations qu'il effectue. Le principe de cette méthode ne diffère pas de celui des procédés qui précèdent. Mais les opérations se font en sens inverse. On procède de l'alcalinité à l'acidité du milieu et le virage de la phtaléine se fait le premier au lieu d'être produit à la fin.

En pratique, comme on le verra, ces modifications ne présentent que des inconvénients (2).

Dans les dissentiments qui précèdent, il y a plutôt des divergences opératoires que des contradictions essentielles. Nous en avons déjà signalé la cause (3). Établissons avec précision les données concernant le dosage des sels de zinc par les liqueurs alcalines.

II

5. 1° LIQUEURS NORMALES. — On a dissous 32^{gr},5 de zinc pur dans de l'acide azotique et étendu à 1 litre. 50 centimètres cubes de la

(1) L. BARTHE, Sur le dosage volumétrique des sels minéraux du zinc [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 13].

(2) R. DEMENTIEFF, *Journal de la Société physico-chimique*, n° 2, 1896.

(3) H. LESCŒUR et Cl. LEMAIRE, Sur le dosage volumétrique du zinc [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 13; 1895].

solution ont été évaporés et calcinés. On a obtenu 2^{gr},038 d'oxyde de zinc.

6. Essai volumétrique. Emploi de l'héliantine. — 10 centimètres cubes de la même solution ont été précipités par le carbonate de soude et le précipité, lavé avec soin, a été, avec son filtre, dissous dans 15 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal. On a ensuite ajouté une goutte d'héliantine et l'on a ramené la neutralité en versant la liqueur alcaline normale. La décoloration s'est produite quand le volume de celle-ci a été 5^{cc},1. La différence $15 - 1,1 = 9^{\text{cc}},9$ représente l'oxyde de zinc. — Théorie 10 centimètres cubes.

Premier essai.....	9,9 ^{cc}
Second essai.....	9,9

7. Essai volumétrique. Emploi des deux indicateurs. — 10 centimètres cubes de la même solution de zinc sont additionnés d'une goutte de phthaléine et de deux gouttes d'héliantine, puis on verse une solution alcaline normale exempte d'acide carbonique (soude-baryte).

Volume d'alcali normal employé.

	I.	II.	III.
Pour le virage de l'héliantine.....	0,7 ^{cc}	0,7 ^{cc}	0,7 ^{cc}
— de la phthaléine.....	10,0 à 10,3	»	»
Le premier virage (direct) manque de netteté.			
Addition d'alcali en excès jusqu'à.....	15,0	15,0	15,0
Retour à la neutralité par l'acide chlorhydrique normal. Virage de la phthaléine en retour (1)...	10,45	10,75	10,7
Différence représentant le zinc.....	9,75	10,05	10,0

(1) Ces volumes expriment l'alcali total (15^{cc}) diminué de l'acide ajouté en retour jusqu'au virage.

L'essai I a été fait à froid. Les essais II et III ont été portés à l'ébullition après l'addition de l'excès d'alcali. Le virage en retour est particulièrement net. On doit aller jusqu'à la décoloration complète, à ce moment le précipité paraît absolument blanc. On saisit ce point facilement à une goutte près.

8. Les expériences dissidentes ayant porté sur le sulfate de zinc,

on a refait les mêmes essais avec une solution normale de zinc dans l'acide sulfurique.

32^{gr},5 de zinc pur ont été dissous dans l'acide sulfurique pur et la solution étendue à 1 litre. Il restait une petite quantité de matière noire non dissoute.

Essai volumétrique. Emploi des deux indicateurs. — On a procédé comme pour les expériences précédentes. L'essai I a été fait à froid. Les essais II et III ont été portés à l'ébullition après l'addition d'alcali en excès.

Volume d'alcali employé.

	I.	II.	III.
	cc	cc	cc
Pour le virage de l'héliantino.....	1,6	1,6	1,6
— de la phthaléine (direct).....	9,3	9,8	9,3
On continue à ajouter de l'alcali jusqu'à.....	15,0	15,0	15,0
On revient à la neutralité par HCl normal.			
Virage de la phthaléine (en retour).....	11,4	11,53	11,6
Différence représentant le zinc.....	9,8	9,93	10,0

On voit qu'avec le sulfate de zinc, et en observant le virage direct de phthaléine, on a bien les déficits signalés par MM. Barthe et L. de Koninck. Mais, après l'addition d'un excès d'alcali, le titrage en retour donne des résultats exacts. Le virage est particulièrement net. Les résultats contraires obtenus par M. de Koninck tiennent certainement à des conditions opératoires mauvaises.

9. LIQUEURS DÉCIMES. — On a dissous 3^{gr},25 de zinc pur dans l'acide azotique et étendu à 1 litre.

50 centimètres cubes ont laissé, après évaporation et calcination, 0^{gr},203 d'oxyde de zinc.

Dosage volumétrique. Emploi de l'orangé. — 20 centimètres cubes de la précédente solution sont précipités par le carbonate de soude. Le précipité, recueilli sur un filtre, est lavé. Puis, filtre et précipité sont additionnés de 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime. Le précipité d'hydrocarbonate de zinc qui a bouilli ne se dissout pas tout de suite. On ajoute 2 gouttes d'héliantino et l'on revient à la neutralité au moyen de la baryte décime.

Il a fallu 10 centimètres cubes pour faire virer l'héliantino
30 — 10 = 20 centimètres cubes.

10. Dosage volumétrique. Emploi des deux indicateurs. — 30 centimètres cubes de la même solution sont additionnés d'une goutte de phtaléine et de 2 gouttes d'héliantine. Puis on fait couler la solution décime de baryte.

	PREMIER ESSAI.	SECOND ESSAI.
Virage de l'héliantine.....	cc 1,2	cc 1,2
— de la phtaléine (direct).....	20,8 à 21,1	20,5 à 21,8
On continue l'addition d'alcali jusqu'à.....	30,0	30,0
On revient par l'acide chlorhydrique N/10.		
Virage de la phtaléine (en retour).....	8,65	8,65
Différence représentant le zinc.....	20,15	20,15

11. Modification du procédé selon M. Dementieff. — On a pris 20 centimètres cubes de la solution décime de zinc et on les a fait tomber dans 10 centimètres cubes environ d'alcali caustique aussi exempt d'acide carbonique que possible. On a mis une goutte de phtaléine et ajouté environ 8 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal, de façon à saturer la majeure partie de la soude. On achève la saturation avec l'acide chlorhydrique décime, en ajoutant deux gouttes d'héliantine quand le virage de la phtaléine est effectué.

Les expériences I et II sont faites à froid et les virages sont appréciés directement comme le fait M. Dementieff. Le premier effet de l'addition de l'acide, avant même la neutralisation et le virage de la phtaléine, est de précipiter l'oxyde de zinc (alors pourquoi l'avoir dissous!) et, la neutralité étant atteinte, l'acide, à mesure de son addition, dissout l'oxyde en suspension; mais cette redissolution n'est pas instantanée. En réalité, le milieu devient acide et par suite l'héliantine rougit; puis l'acide libre étant saturé par l'oxyde, le milieu redevient neutre et incolore; mais cette décoloration ne se fait qu'au bout d'un certain temps de plus en plus long à mesure que l'on approche du terme. La coloration rouge de l'héliantine paraît donc et disparaît un certain nombre de fois, avant de devenir définitive. Ce n'est pas ce qu'on appelle un virage net.

Les expériences III et IV ont été faites en portant à l'ébullition le mélange après l'addition de la soude caustique. L'oxyde dissous se trouve précipité à l'ébullition; ce qui ne fait pas varier les résultats. Les expériences V et VI ont été faites en employant le

mélange de soude et de baryte au lieu de la soude pure. La redissolution n'est pas complète. Pour les quatre derniers essais, le virage de l'héliantine a été obtenu *en retour*. On a ajouté d'emblée, après le virage de la phtaléine, un volume connu d'acide chlorhydrique décime en excès et on est revenu à la neutralité par une liqueur correspondante de baryte. En retranchant ce dernier volume du volume total d'acide chlorhydrique, on a le volume d'acide chlorhydrique qui correspond au virage de l'héliantine (en retour). Ce sont les nombres ainsi obtenus qui sont portés ici pour les quatre derniers essais. Le virage est ici fort net.

Volume d'acide chlorhydrique employé.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Pour le virage de la phtaléine.	cc cc 11,0 à 14,0	cc cc 11,1 à 12,9	cc cc 11,2 à 11,5	cc cc 11,2 à 11,4	cc 4,6	cc 1,6
— de l'héliantine.	30,5	31,0	39,9	30,8	21,3	21,4
	19,5 à 16,5	19,9 à 18,4	19,7 à 19,4	19,6 à 19,4	19,9	19,8

Le procédé de M. Dementieff, tel qu'il est présenté par cet auteur, est donc inexact. Modifié de façon à devenir pratique et rationnel, il ne présente aucun avantage particulier et se confond avec les procédés antérieurement décrits.

III

12. Applications. Simplification au dosage pondéral du zinc. —

Le zinc se dose d'habitude sous la forme d'oxyde. On le précipite par le carbonate de soude. On recueille le précipité sur un filtre; on lave, on dessèche, on calcine et on pèse.

Les trois dernières opérations peuvent être remplacées par un essai alcalimétrique, ce qui abrège singulièrement l'analyse. Le précipité après lavage est introduit humide, avec son filtre, dans un vase avec un volume connu d'acide chlorhydrique titré de façon qu'il y en ait un excès notable. La dissolution effectuée, on revient à la neutralité par l'alcali titré en présence de l'héliantine.

13. L'emploi des deux indicateurs est ici avantageux. Il supprime, en effet, une cause fréquente d'erreur dans les pesées de zinc à l'état d'oxyde. C'est la présence d'un peu d'alcali retenu avec opiniâtreté par l'hydrocarbonate et pesé comme oxyde de zinc. En titrant par l'alcali et les deux indicateurs, on obtient l'oxyde de

zinc indépendamment du carbonate de soude qu'il peut avoir retenu. Il n'est donc plus aussi indispensable de prolonger les lavages.

14. Ainsi, 20 centimètres cubes d'une solution de zinc contenant 0^{gr},081 d'oxyde de zinc ont été précipités par le carbonate de soude en léger excès à l'ébullition. Le précipité recueilli, lavé, a été, avec son filtre, mis dans un petit ballon avec 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime. On a chauffé légèrement pour chasser l'acide carbonique. On a refroidi. Puis on a ajouté deux gouttes d'héliantine et l'on a versé l'alcali décime. Après le virage de l'orangé, on a ajouté une goutte de phtaléine, puis l'on continue l'addition de l'alcali. On a, pour mémoire, noté le moment où le virage direct du second indicateur s'est produit ; mais on a continué à verser l'alcali décime jusqu'à 35 centimètres cubes. On est ensuite revenu à la neutralité par l'acide chlorhydrique décime. On a retranché du volume total d'alcali (35^{cc}) l'acide chlorhydrique employé pour produire le virage en retour et on obtient ainsi le volume d'alcali qui a été nécessaire pour précipiter la totalité de l'oxyde de zinc. Ce sont ces nombres qui sont portés ici comme exprimant le virage de la phtaléine en retour.

Volume d'alcali N/10 employé.

	I.	II.
Pour le virage de l'héliantine.....	cc 9,6	cc 9,5
— de la phtaléine (direct) pour mémoire.	20,4	20,3
— — (en retour).....	30,1	30,1
Différence trouvée :		
Par l'orangé.....	20,4	20,5
Par les deux indicateurs.....	20,3	20,6

L'erreur est ici en excès de 0^{cc},4 à 0^{cc},6 correspondant à 1^{mg},3 et 1^{mg},95 de zinc. Elle doit être, en partie au moins, imputée aux filtres employés qui renfermaient un peu d'alumine.

15. Le zinc se dose également à l'état de sulfure, opération fastidieuse qui exige la calcination du sulfure de zinc mélangé de soufre dans un courant d'hydrogène.

Il est plus simple de chauffer le sulfure de zinc humide, avec le filtre, en présence d'acide chlorhydrique. On fait bouillir, puis on dose, par la méthode des deux indicateurs, le zinc en dissolution.

Par exemple, on a pris 20 centimètres cubes d'une solution

contenant 0,0081 d'oxyde de zinc et l'on a précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le sulfure recueilli, lavé, a été dissous par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On a fait bouillir, évaporer la majeure partie de l'acide, puis refroidir. On a alors ajouté deux gouttes d'héliantine et une goutte de phtaléine, puis on a versé la solution décime de baryte

Le virage de l'héliantine s'est produit à.....	^{cc} 9,9
— de la phtaléine (en retour).....	30,7
Différence.....	20,8

correspondant à 0,084 de ZnO.

16. On peut aussi, une fois le sulfure de zinc dissous et l'acide sulhydrique chassé, transformer en hydrocarbonate de zinc par le carbonate de soude. Le traitement a été indiqué plus haut.

Par exemple, 20 centimètres cubes d'une solution contenant 0,081 d'oxyde de zinc ont été précipités par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le précipité a été recueilli, lavé et dissous dans l'acide nitrique. On a fait bouillir. Puis on a précipité par le carbonate de soude. Ce précipité, recueilli et lavé, a été, avec son filtre, traité par 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime et de deux gouttes d'héliantine. On est ensuite revenu à la neutralité par le baryte décime. Il a fallu :

	VOLUME de baryte décime.	DIFFÉRENCE.	ZnO.
	^{cc}	^{cc}	^{cc}
Premier essai.....	10,3	19,7	0,080
Second essai.....	10,2	19,8	0,080

17. *Essai volumétrique d'un minerai de zinc.* — 4^{gr},05 de minerai sont pulvérisés et traités par un excès d'acide chlorhydrique bouillant. Après refroidissement, on étend d'eau et on sature par un courant d'hydrogène sulfuré. On sépare par filtration le précipité formé et l'on évapore à sec.

On reprend ensuite par de l'acide chlorhydrique et l'on fait bouillir avec quelques cristaux de chlorate de potasse. On étend la solution à un litre.

20 centimètres cubes de cette solution sont additionnés de carbonate de soude jusqu'au virage de l'héliantine, puis d'une goutte

d'acide acétique et d'acétate de soude et soumis à l'ébullition. On sépare ensuite par filtration le précipité ferrique.

On sature par l'hydrogène sulfuré et l'on recueille le précipité. On le lave avec de l'eau contenant un peu de sulfhydrate d'ammoniaque. Puis on dissout le précipité sur le filtre par de l'acide chlorhydrique étendu et chaud. Le produit filtré est évaporé au bain-marie et repris par de l'eau contenant une goutte d'acide chlorhydrique. On verse alors la solution décime de baryte

	I.	II.
Virage de l'héliantine	^{cc} 5,1	^{cc} 3,2
— de la phtaléine (en retour).....	18,1	21,3
Différence.....	13,0	13,1

Cette différence multipliée par 50 exprime la richesse du minerai en oxyde de zinc. Soit 650 ou 655 millièmes dans le cas actuel.

On pourra sans doute simplifier encore ces manipulations, des filtrations, des évaporations pourront être évitées. Mais il convient plutôt pour le moment d'exposer la méthode avec tous ses détails que de pousser à leur dernière limite les simplifications qu'elle comporte.

N° 10. — Sur le dosage alcalimétrique des métaux ; par M. H. LESCEUR.

Dosage du plomb (en collaboration avec M. DELSAUX).

1. On a fait une liqueur décime de plomb avec 16^{gr},55 de nitrate de plomb dissous et étendu à 1 litre.

Dosage pondéral. — 50 centimètres cubes de la précédente solution ont été évaporés et calcinés. On a trouvé :

Oxyde de plomb.

Premier essai.....	^{gr} 0,560
Second essai.....	0,555
Troisième essai.....	0,556

La théorie voudrait 0^{gr},5575.

2. *Dosage volumétrique. Emploi de la phtaléine.* — Quand on verse l'alcali dans la solution de plomb, en présence de la phtaléine, il ne se produit pas de virage proprement dit ; mais il se fait d'abord un précipité violacé (sans doute un composé de phtaléine

et d'oxyde de plomb) dans un liquide incolore. Puis l'addition de l'alcali continuant la liqueur elle-même se colore en rouge et la teinte passe du violet au rouge. C'est là, si on veut, le virage, mais il est fort obscur.

Si l'on procède en ajoutant d'emblée un excès d'alcali, puis revenant à la neutralité, après ou avant ébullition, avec un acide décime, le phénomène inverse se produit. Il se fait une espèce de virage du rouge au violacé assez difficile à apprécier et la décoloration totale ne s'obtient que par l'addition d'un notable excès d'acide. Les résultats les moins mauvais s'obtiennent en filtrant après l'addition d'un excès d'alcali, de façon à séparer le précipité et opérer en liquide clair. Le virage est ici moins incertain. Il n'y a pourtant pas décoloration immédiate; mais passage par la teinte violette.

On a trouvé ainsi pour 10 centimètres cubes de liqueur décime de plomb.

Nombre de centimètres cubes d'alcali décime.

	Soude N/10.	Baryte N/10.
	cc	cc
Titrage direct à froid.....	8,0	7,9
Titrage en retour avec HCl N/10 à froid.....	8,7	8,6
— — après ébullition.....	9,6	9,5
— — après filtrat. à froid....	9,5	9,6
— — — à l'ébull..	9,7	9,7

3. Emploi de la phtaléine et du carbonate de soude. — L'usage comme liqueur alcaline du carbonate de soude décime donne des résultats beaucoup plus avantageux. Le virage devient alors très net.

Le titrage à froid donne ici des résultats inexacts, ce qui tient à ce que le précipité formé est un mélange d'hydrate et de carbonate de plomb et que de l'acide carbonique se dégage tendant à former du bicarbonate de soude sans action sur la phtaléine.

On obtient des résultats exacts en opérant à l'ébullition. On a ainsi trouvé :

Nombre de centimètres cubes d'alcali décime.

Titrage à froid.....	10,9 ^{cc}
—	11,1
Titrage à chaud.....	9,9
—	9,9
—	9,9
—	9,9

4. *Emploi de l'héliantine.* — On a pris 10 centimètres cubes de la liqueur décime de plomb et on les a précipités à l'état d'oxyde ou d'hydrocarbonate. On a recueilli le précipité sur un filtre, on l'a complètement lavé, puis on l'a mis avec son filtre dans un petit vase avec 20 centimètres cubes d'acide nitrique décime. On est ensuite revenu à la neutralité par l'alcali décime en présence de l'héliantine.

Le volume d'acide employé à neutraliser le plomb (volume total 20 centimètres cubes, diminué de celui de l'alcali décime) a été :

La précipitation a été faite :

Par le carbonate d'ammoniaque.....	10 ^{cc}
Par 15 ^{cc} de carbonate de soude N/10.....	9,9
Par 15 ^{cc} de soude caustique N/10.....	10
Par 15 ^{cc} de baryte caustique N/10.....	9,8

5. *Emploi des deux indicateurs.* — On a pris 10 centimètres cubes de liqueur décime de plomb et 10 centimètres cubes d'acide azotique décime. On a ajouté au mélange deux gouttes d'héliantine, puis on a fait couler le carbonate de soude décime.

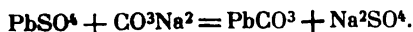
Une fois le virage de l'orangé obtenu, on a ajouté la phtaléine ; puis porté à l'ébullition et continué l'addition du carbonate de soude. On a ainsi trouvé :

Volume de carbonate de soude N/10 employé.

	I.	II.	III.	IV.
Pour le virage de l'héliantine.....	cc 9,7	cc 9,7	cc 9,7	cc 9,7
— de la phtaléine.....	19,6	19,6	19,6	19,6
Différence.....	9,9	9,9	9,9	9,9

Les résultats ne sont pas modifiés si l'on emploie le chlorure de plomb au lieu du nitrate.

6. *Cas du sulfate de plomb.* — Si, au lieu d'ajouter de l'acide nitrique, on ajoute de l'acide sulfurique décime, il se précipite du sulfate de plomb. Si l'on verse alors le carbonate de soude, il se fait une double décomposition



Mais la réaction n'est pas immédiate, en raison de la faible solubi-

lité du sulfate de plomb. Le milieu reste donc coloré par la phtaléine. Cependant la décoloration ne tarde pas à se produire. Elle est même assez rapide à chaud pour qu'il n'y ait pas d'hésitation sur le point qui marque la fin de la réaction.

On a pris 10 centimètres cubes de solution décime de nitrate de plomb, qu'on a précipité par de l'acide sulfurique en excès. On recueille sur un filtre et on lave. On peut aussi laver par décantation.

Le précipité (avec son filtre, s'il y a lieu) est placé dans un petit ballon avec quelques gouttes d'eau distillée. On met deux gouttes d'héliantine et l'on fait couler le carbonate de soude décime. On note le virage, s'il y a lieu. Quand le lavage a été bien fait, la première goutte de carbonate de soude décolore l'héliantine. Puis on ajoute une goutte de phtaléine. On porte à l'ébullition et l'on verse lentement le carbonate de soude jusqu'à coloration persistante.

Le volume de liqueur alcaline versée entre les deux virages a été :

Précipitation par l'acide sulfurique :

Lavage hatif à l'eau.....	7,5 ^{cc}
— après une demi-heure.....	9,4
— à l'eau alcoolisée.....	9,9

On voit que, pour éviter des pertes, il importe de laisser quelque temps s'écouler entre la formation du précipité et son lavage et surtout d'effectuer celui-ci avec de l'eau alcoolisée.

7. Application. Séparation d'avec les autres métaux. — La propriété du sulfate de plomb d'être insoluble permet de séparer le métal avec facilité.

Par exemple, nous avons fait un mélange avec :

Solution décime de nitrate de cuivre.....	10 ^{cc}
— — — de zinc.....	10
— — — de plomb.....	10

On ajoute de l'acide sulfurique et de l'alcool. On filtre, on lave avec de l'eau alcoolisée. On met le filtre et le précipité dans un petit ballon avec un peu d'eau et l'on ajoute le carbonate de soude

	I.	II.
Virage de l'orangé.....	cc 0,03	cc 0,05
— de la phtaléine.....	9,9	10,00
Différence représentant le plomb.....	9,85	9,95

Les eaux ont été traitées par la baryte décime en présence de deux indicateurs.

Virage de l'orangé.....	41,5 ^{cc}
— de la phtaléine.....	19,5

8. La méthode est en défaut dans le cas où les métaux alcalino-terreux, dont les sulfates sont insolubles, se trouvent dans le mélange. On opère alors la séparation par les alcalis caustiques qui précipitent l'oxyde de plomb et non les oxydes alcalino-terreux.

Par exemple nous avons pris :

Solution décime de chlorure de baryum.....	10 ^{cc}
— de nitrate de plomb.....	10

Dans le mélange, nous mettons une goutte de phtaléine, puis nous versons de l'alcali exempt d'acide carbonique en excès aussi petit que possible.

On se guide pour cela sur la coloration de la phtaléine qui doit être d'un rouge vif, puis on filtre.

Le filtre et son contenu sont additionnés de 20 centimètres cubes d'acide nitrique décime. On chauffe légèrement pour dissoudre l'oxyde de plomb et l'on revient à la neutralité par le carbonate de soude décime à froid, jusqu'au virage de l'héliantine, à l'ébullition ensuite, jusqu'au virage de la phtaléine.

	I.	II.
Virage de l'héliantine.....	cc 10,3	cc »
— de la phtaléine.....	19,9	»
Différence représentant le plomb.		
Par l'héliantine.....	9,8	»
Par les deux indicateurs.....	9,7	9,9

Dans les eaux de lavage, on a précipité la baryte à l'état de carbonate. On a recueilli sur un filtre et lavé, puis traité par 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime, et l'on est revenu par l'alcali décime. Il a fallu 9^{cc},7, soit en retranchant de 20 centimètres cubes 10^{cc},3 pour le chlorure de baryum.

9. Application. Essai d'un alliage. — Un gramme de soudure des plombiers est dissous à chaud dans l'acide nitrique concentré. Après complète oxydation, on étend d'eau, on filtre et l'on étend à 100 centimètres cubes.

Essai pondéral. — 50 centimètres cubes évaporés et calcinés ont donné 0^{gr},42 d'oxyde de plomb, soit 780/0 de plomb.

Essai volumétrique. — 10 centimètres cubes sont additionnés d'héliantine et l'on fait couler le carbonate de soude jusqu'au virage. On ajoute alors la phtaléine, on porte à l'ébullition et l'on continue à verser le carbonate de soude jusqu'au deuxième virage.

On a ainsi trouvé :

	I.	II.	IV.
Virage de l'héliantine.....	^{cc} 14,3	^{cc} 14,3	^{cc} 14,3
— de la phtaléine.....	21,85	21,85	21,9
Différence représentant le plomb....	7,55	7,55	7,6

Soit 0,0781 de plomb ou 78,1 0/0.

10. Application. Essai d'un minerai de plomb. — On a pris un échantillon de galène qu'on a réduit en poudre très fine.

1^{gr},195 ont été dissous dans l'acide chlorhydrique bouillant et étendu à 1 litre.

100 centimètres cubes sont additionnés de soude décime jusqu'à coloration de la phtaléine en rouge vif. On laisse rassembler le précipité et on lave par décantation.

Le précipité est mis en digestion avec quelques gouttes d'acide sulfurique et de l'alcool. On recueille sur un filtre et on lave avec de l'eau alcoolisée.

Puis le précipité avec son filtre est mis dans un petit ballon avec un peu d'eau et de l'héliantine. On constate que la première goutte de carbonate de soude rend le milieu neutre. On continue l'addition de carbonate de soude à l'ébullition jusqu'au virage de la phtaléine.

La différence entre les deux virages a été :

Premier essai.....	9,65 ^{cc}
Second essai.....	9,55

Soit en moyenne 9^{cc},6, ce qui correspond à 96 0/0 de sulfure de plomb pur.

**N° 11. — Amides et fluorures d'acides synthétiques ;
par M. Albert COLSON.**

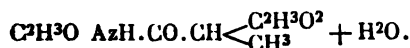
J'ai appelé *cyanales* ou mieux *cyanaldes* les cyanhydrates d'aldéhydes décrits par MM. Arm. Gautier et Simpson ; et j'ai montré que les éthers de ces corps instables présentent une stabilité d'autant plus grande qu'ils résistent mieux à l'action de l'eau (1) ; tous sont distillables. J'ai décrit depuis l'acétate d'*isobutylcyanalde* $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \\ \text{CAz} \end{smallmatrix}$ qui distille à 189° sous la pression 762(2).

La suite de ces études m'a conduit à d'autres résultats que je vais exposer.

Diamide mixte acétique et acétyllactique.



En distillant dans le vide le produit de la réaction du chlorure d'acétyle sur le nitrile lactique, on obtient généralement, outre l'acétate de cyanalde, une masse visqueuse qui bout à 178-180° sous une pression de 15 millimètres. Cette masse, soumise à un froid modéré mais prolongé, abandonne des cristaux que j'ai séparés par filtration à la trompe et purifiés par compression dans du papier à filtrer ; ils sont azotés, mais ne donnent ni cyanure par la potasse à chaud, ni ammoniaque par la potasse à froid ; l'azote existe donc à l'état d'amide dans cette matière. En outre, ces cristaux blancs, hygrométriques, fondent vers 60° quand ils sortent de la presse, et à 73° quand ils ont été séchés dans le vide. Ils sont solubles dans deux fois leur poids d'eau tiède, mais cette dissolution se solidifie rapidement avec formation d'un hydrate :

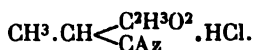


(1) A. COLSON, Éthers cyanés et nitriles d'alcool (*Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 13, p. 231).

(2) *Comptes rendus*, t. 121, p. 825 et 1155.

J'ai dit ailleurs (3) que j'avais établi la constitution de cette diamide par l'analyse, puis par dédoublement sous l'influence de l'eau à 150° : l'eau met en liberté deux molécules d'acide acétique, une molécule d'acide lactique et une molécule d'ammoniaque ; de plus, les acides générateurs ne peuvent être que les acides acétique et acétyl-lactique, c'est donc une diamide qui a pris naissance et non une triamide diacétique et lactique.

Diacétyl-lactamide $\text{AzH}(\text{CO}.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix})^2$. — J'ai dit que le gaz chlorhydrique, au contact de l'acétate de cyanalde, dégage de la chaleur et engendre des cristaux répondant à la composition

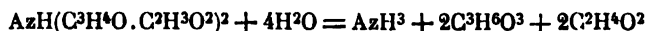


Si l'on projette peu à peu ces cristaux dans l'eau froide, il se dépose bientôt un corps blanc, nacré, légèrement amer, soluble dans la benzine et dans l'acide acétique, peu soluble dans l'eau et altérable par ce liquide, fusible à 110° après cristallisation dans la benzine.

Ces cristaux constituent la diamide de l'acide acétyl-lactique :



Cela résulte de leur analyse (*), du dédoublement par l'eau à 150°, qui est conforme à l'équation :



		Trouvé.	Théorie.
(1)	C.....	49.30 %.	48.98 %.
	H.....	6.32	6.02
	Az.....	5.90	5.72

enfin du fait que le corps générateur de ces cristaux est un dérivé acétylé du nitrile lactique.

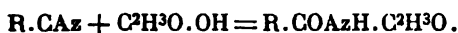
Combinaison avec la benzine $\text{AzH}(\text{C}^3\text{H}^7\text{O}^3)^2 + \text{C}^6\text{H}^6$. — En cherchant à déterminer le poids moléculaire de cette amide par le procédé de M. Raoult, j'ai trouvé comme valeur 306 en me servant de benzine, et 230 en me servant d'acide acétique. J'en ai conclu que l'amide se combinait à la benzine ; et en effet, si on dissout deux grammes de ce corps dans 45 grammes de benzine chaude, on obtient par refroidissement une masse gélatineuse qui rappelle la silice hydratée, mais qui est très aisément dissociable à l'air et dans le vide.

(3) *Comptes rendus, loc. cit.*

J'ai déjà eu l'occasion de constater combien les amides complexes se combinent aisément à la benzine en traitant une dissolution benzénique d'éther tartrique par l'ammoniaque.

Synthèse de monochlorhydrates d'amides.

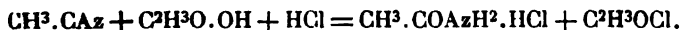
Je me suis demandé comment ces amides avaient pris naissance. La première se forme en l'absence d'eau et en partant d'un nitrile, mais le milieu où elle naît renferme de l'acide acétique ; il était alors naturel d'admettre que l'acide acétique agit de la même façon que l'eau :



L'acide chlorhydrique provenant de l'action du chlorure d'acétyle serait, dans cette hypothèse, la cause déterminante de la réaction. J'ai tenté la réaction sur le cyanure de méthyle, mais je n'ai pas obtenu de diamide ; il se forme une monamide, et il est alors probable que, dans tous les cas, la diamide n'est due qu'à une action secondaire d'un excès de chlorure d'acide sur la monamide formée.

Pour faire la réaction, on mélange à molécules égales l'acétonitrile $CH^3.CAz$ à l'acide acétique, par exemple ; puis on sature de gaz chlorhydrique sec le mélange refroidi. On abandonne la préparation pendant une nuit et l'on trouve le lendemain d'abondants cristaux déposés au sein du liquide. Ceux-ci sont constitués par du monochlorhydrate d'acétamide, et le liquide par du chlorure d'acétyle.

La réaction est exprimée par l'équation :



Si l'on remplace l'acétonitrile par le propionitrile, on obtient une réaction analogue :

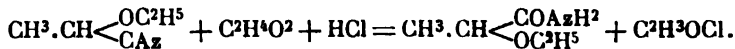


On obtient encore du monochlorhydrate de propionamide.

C'est le seul procédé général d'obtention des monochlorhydrates d'amides. Ces chlorhydrates sont des corps très stables, résistant à la chaleur, tant qu'ils sont à l'abri de l'eau ou de l'humidité qui alors les détruit facilement. Ils sont solubles dans l'alcool, très peu dans l'éther.

Cependant il convient de dire que le procédé que nous venons d'indiquer donne encore avec les nitriles complexes des amides,

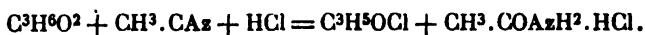
mais non des chlorhydrates d'amides. J'ai, en effet, avec l'éther cyané obtenu aisément l'amide de Wurtz fusible à 63-64° :



Cette dernière préparation exige un excès d'acide acétique pour être facilement réalisée, j'ai opéré avec 3 à 4 molécules d'acide pour une molécule d'éther cyané.

Synthèses de chlorures, bromures et fluorures d'acides.

Si dans la réaction précédente on conserve l'acétonitrile et que l'on fasse varier la nature de l'acide, on obtiendra le chlorure de cet acide, et, comme terme constant, du chlorhydrate d'acétamide. En d'autres termes, il y a là un procédé de préparation des chlorures d'acides ; et ce procédé présentera de l'intérêt dans le cas où les chlorures de phosphore ne conviendront pas. C'est pourquoi, après avoir soumis à l'expérience les acides acétique et propionique, j'ai essayé de former le chlorure de formyle. La réaction avec l'acide propionique se fait normalement :



Mais avec l'acide formique, même au-dessous de 0°, on obtient un dégagement d'oxyde de carbone.

J'ai alors essayé de remplacer l'acide chlorhydrique par l'acide bromhydrique ; avec l'acide formique, j'ai encore obtenu de l'oxyde de carbone et du monobromhydrate d'acétamide qui répand à l'air d'abondantes fumées d'acide bromhydrique.

Au lieu d'étudier la formation des bromures d'acides, il m'a paru plus intéressant de rechercher si la méthode s'appliquait aux fluorures d'acides dont la préparation par les fluorures de phosphore n'est pas pratique.

Modification de la méthode. — Après m'être assuré que la substitution partielle ou totale des anhydrides aux acides facilitait les réactions, j'ai admis que la présence du nitrile n'était pas indispensable à l'obtention des chlorures d'acides. L'expérience a en tout point vérifié cette prévision. A la température de 0°, on obtient intégralement la réaction :



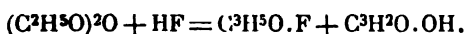
Il suffit de saturer l'anhydride de gaz chlorhydrique sec jusqu'à refus.

M. Gal a depuis longtemps signalé la possibilité de cette réaction à la température de 100°. Je viens de montrer qu'elle se produit aisément à basse température; et je vais maintenant en faire ressortir l'utilité quand on l'applique, non pas à la production des chlorures, mais à celle des fluorures d'acides.

Préparation du fluorure d'acétyle. — Dans de l'anhydride acétique fortement refroidi, j'ajoute peu à peu de l'acide fluorhydrique sec. Il se dégage une grande quantité de chaleur, aussi doit-on refroidir énergiquement le vase métallique où l'on fait la réaction. On laisse les liquides en contact pendant une nuit, on ajoute un peu de fluorure de sodium pour retenir l'acide fluorhydrique libre, et on distille : le rendement est excellent.

Le corps obtenu rappelle par son odeur le chlorure d'acétyle; il bout à 20°,8 sous une pression mercurielle de 770 millimètres. Sa densité liquide est 1,0369 à 0°. M. Meslans, qui a étudié ce corps après l'avoir obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur le fluorure de zinc, a signalé sa solubilité, et sa lente décomposition par l'eau. Quand on active cette décomposition en ajoutant à l'eau un peu d'alcali, la chaleur dégagée par la réaction provoque la volatilisation d'une partie du produit, d'où la nécessité d'opérer en vase clos pour analyser ce fluorure.

Fluorure de propionyle. — J'ai préparé de la même façon le fluorure de propionyle



C'est un liquide bouillant à 43°,5 sous la pression 765; il attaque lentement le verre; il est peu soluble dans l'eau et lentement décomposable par ce liquide, vivement par les alcalis. Il est plus léger que l'eau. Sa densité liquide à 10° est 0,974. Sa densité de vapeur prise par rapport à l'hydrogène par la méthode de Meyer est 39,2, la théorie exigerait 39.

Quand on compare les densités des fluorures à celles des chlorures d'acides correspondants, dans les mêmes conditions de température, la différence paraît être sensiblement constante :

	Densités liquides		Différence.
	des chlorures.	des fluorures.	
Acétyle.....	1,130	1,037	0,093
Propionyle.....	1,064	0,974	0,090

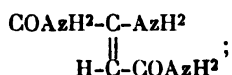
Modification de la méthode. — Au lieu de faire la préparation, toujours pénible, de l'acide fluorhydrique anhydre, on peut se ser-

vir de fluorhydrate de fluorure de sodium NaFHF, sur lequel on verse un mélange d'anhydride acétique et d'acide sulfurique ordinaire. On a soin de refroidir pendant l'opération, puis on distille après avoir laissé plusieurs heures en contact.

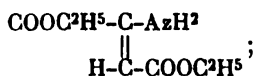
N° 12. — Constitution des dérivés aminofumariques et aminomaléiques ; par M. R. THOMAS-MAMERT.

Dans une série de notes parues aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* et dans le *Bulletin de la Société chimique*, nous avons étudié les dérivés aminés des acides maléique et fumarique. Nous avons décrit :

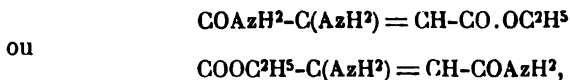
1° Une aminofumaramide



2° Un aminofumaramate d'éthyle



3° Deux aminobutèneamidoates d'éthyle



l'un fondant à 139°,5, l'autre à 118°,5. L'examen des propriétés du corps fusible à 139°,5, et leur analogie complète avec celles des deux dérivés aminofumariques précédents amène d'ailleurs à admettre que c'est aussi un aminofumaramidoate d'éthyle. Quant au corps fondant à 118°,5, il paraît se distinguer nettement de tous les autres corps de la série.

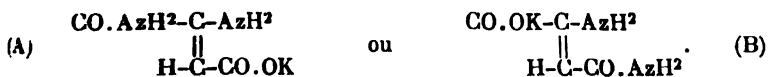
Dans la note actuelle, nous voulons décrire l'hydrogénation de ces composés et en déduire leur constitution.

Il faut nécessairement ici employer un agent hydrogénant qui laisse la liqueur neutre, car les alcalis, aussi bien que les acides, transforment nos dérivés. L'amalgame de sodium, avec ou sans adjonction d'acide, est donc à repousser. Nous nous sommes adressé à l'amalgame d'aluminium, récemment introduit dans la pratique par M. J. Wislicenus. En présence de l'eau, il donne naissance à un dégagement lent et continu de bulles très fines

d'hydrogène, éminemment propre au but cherché, et disparaît totalement en laissant de l'hydrate d'aluminium neutre et insoluble. Nous avons employé de l'aluminium en lames de l'épaisseur d'une feuille de bon papier, que nous coupons en fragments et que nous lavions à la soude moyennement concentrée, puis à l'eau. Les morceaux bien décapés ont été immergés dans une solution très étendue de bichlorure de mercure et agités violemment avec une baguette de verre. On détache ainsi une croûte noire qui se forme à leur surface. Dès que l'aluminium est partout bien brillant, l'amalgamation est suffisante. Il suffit alors de laver les fragments à deux ou trois eaux et de les ajouter de suite à la solution à hydrogéner. Les lavages à l'alcool et à l'éther indiqués par Wislicenus ne sont utiles que si l'on veut conserver le produit. En nous servant d'aluminium mince, nous avons eu un amalgame fort actif, qui ne peut être tenu entre les doigts sans les brûler, qui s'oxyde très rapidement à l'air et disparaît complètement dans l'eau. Mais nous avons constaté que, dès que l'épaisseur des lames augmente, l'amalgame devient beaucoup moins actif et ne s'attaque plus que superficiellement, ou avec une lenteur extrême.

Nous dirons encore, relativement au mode opératoire de l'hydrogénation, que nous avons trouvé le plus grand avantage à agiter constamment le bain au moyen d'une palette de verre mue par une petite turbine à eau. La fixation d'hydrogène a lieu plus rapidement, et surtout l'on emploie moins d'amalgame, ce qui réduit d'autant la production d'alumine, si gênante pour les filtrations subséquentes.

1. *Hydrogénation de l'aminofumaramidoate de potassium.* — Ce sel, que l'on obtient en traitant l'aminofumaramide (1 mol.) par la potasse (1 mol.), possède l'une des deux formules :



Il fournira par hydrogénation l'un des deux sels :



Or, d'après les travaux de Piutti (*Gazz. chim. ital.*, t. 18, p. 457),

on peut donner avec certitude les formules suivantes à l'isoasparagine inactive et à l'asparagine ordinaire, droite ou gauche :



Dans le cas où le sel examiné posséderait la formule (A), c'est donc l'isoasparagine qu'il fournira par hydrogénation, et dans le cas de la formule (B), ce sera l'asparagine ordinaire.

L'hydrogénation a été effectuée sur le sel brut dissous. Cette solution s'obtient en broyant très finement l'aminofumaramide et l'agitant avec la quantité théorique de potasse dissoute, chauffée vers 60 ou 80°. Quand la dissolution s'arrête, on décante la solution, on broie de nouveau le résidu solide et on reverse sur lui la liqueur potassique d'abord décantée. On arrive ainsi à dissoudre tout le produit. La liqueur brune obtenue est débarrassée de l'ammoniaque formée par exposition dans le vide à côté d'acide sulfurique. Elle n'est pas pure, et si on y ajoute un acide, elle donne un dégagement de gaz carbonique qui s'arrête bientôt, en même temps que se précipitent de petites quantités d'une matière colorante. D'ailleurs, quand on a dissous rapidement l'aminofumaramide, ces impuretés sont en très faible proportion. Elles proviennent d'un dédoublement partiel du produit.

La liqueur est très étendue, de manière à avoir 40 à 50 grammes de sel pour 1 litre ou 1 litre et demi d'eau. L'hydrogénation exige de six à huit jours avec ces quantités. On filtre ensuite, on lave l'alumine et on évapore les liquides filtrés au bain-marie en ajoutant un peu d'acide acétique qui décompose les impuretés avec dégagement de gaz carbonique. Quand on l'a réduite à 40 ou 50 centimètres cubes, on filtre la liqueur et, après l'avoir neutralisée avec de l'ammoniaque, on y ajoute 1 centimètre cube d'acétate de cuivre en solution saturée. Le précipité noir obtenu est séparé par filtration, et on rajoute alors de l'acétate de cuivre, mais sans trop d'excès. Au bout de peu de temps, se sépare un sel cuprique insoluble, qu'on nettoie par lixiviation.

On a ainsi des prismes d'un bleu cendré, renfermant de l'eau qu'ils perdent vers 125°. Voici les résultats de leur analyse :

Cu.....	17.20 %
Cu après dessiccation à 125°.....	19.57

Or, le calcul donne pour :

(C⁴H⁷Az²O³)²Cu + 2,5H²O
les nombres

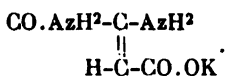
Cu 17.13 %
Cu après départ de 2,5H²O 19.50

C'est donc bien ce corps que nous avons obtenu. Or, Piutti donne ces caractères au sel cuprique de l'isoasparagine, tandis que celui de l'asparagine ordinaire est anhydre et en petites aiguilles ou en sphérules. Pour nous assurer mieux encore de la nature de notre produit, nous en avons isolé l'isoasparagine libre et nous l'avons caractérisée. Pour cela, le sel de cuivre bien pulvérisé et délayé avec de l'eau est traité par un courant d'hydrogène sulfuré. On filtre ensuite, et on lave le sulfure de cuivre à l'eau chaude; les liqueurs filtrées abandonnent l'isoasparagine en cristaux par évaporation lente. Ce sont, comme l'a indiqué Brugnattelli, des cristaux tricliniques au lieu des cristaux rhombiques hémiedres constituant l'asparagine. Les rendements en sont assez bons.

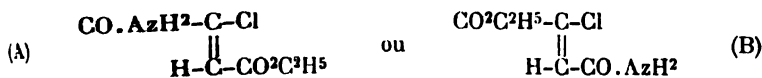
En résumé, c'est donc l'isoasparagine potassique :



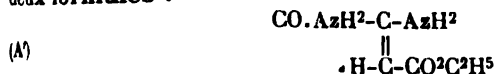
qui prend naissance par la fixation de l'hydrogène sur l'aminofumaramidoate de potassium, dérivé de l'aminofumaramide, et la constitution de ce dernier sel est par conséquent :



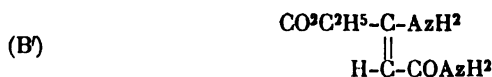
II. *Hydrogénation de l'aminofumaramidoate d'éthyle fondant à 139°,5.* — Cet aminofumaramidoate d'éthyle est celui que nous avons obtenu en faisant agir l'ammoniaque alcoolique sur le chlorofumaramate d'éthyle, dont la formule est l'une de celles-ci :



L'aminofumaramidoate d'éthyle considéré a alors, suivant la constitution qu'il faut adopter pour le chlorofumarate, l'une des deux formules :



correspondant à (A), ou



correspondant à (B). Comme l'aminofumaramidoate d'éthyle est peu soluble dans l'eau, et aussi afin d'arriver directement à l'iso-asparagine ou à l'asparagine, nous avons effectué l'hydrogénation sur le sel de potassium du corps examiné. Ce sel, formé sans aucun dégagement d'ammoniaque, est obtenu par saponification de l'oxéthyle, et a nécessairement l'une des deux formules :

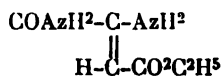


correspondant à (A) et (A'), ou :

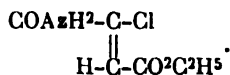


correspondant à (B) et (B'). Dans le cas de (A''), on aura par hydrogénation le sel de potassium de l'isoasparagine, et dans le cas de (B'') celui de l'asparagine. Or, en opérant tout à fait comme précédemment avec de l'aluminium amalgamé, on arrive uniquement à de l'isoasparagine. Il faut donc admettre pour les corps successivement examinés les formules (A''), (A') et (A).

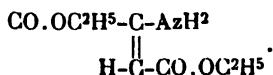
L'aminofumaramidoate d'éthyle, fusible à 139°, 5, a, par conséquent, la constitution :



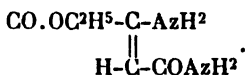
et le chlorofumaramate d'éthyle la suivante :



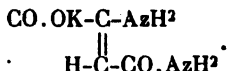
III. *Hydrogénation de l'aminobutèneamidoate d'éthyle, fusible à 119°, 5.* — Ce corps est obtenu par action de l'ammoniaque aqueuse sur l'aminofumaramate d'éthyle.



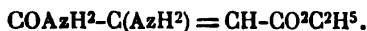
Il semble d'abord probable que ce soit l'aminofumaramidoate d'éthyle, isomère du précédent, et qu'il soit alors :



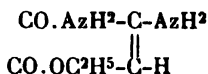
Son sel de potassium, obtenu sans dégagement d'ammoniaque, par saponification de l'oxéthyle, serait alors :



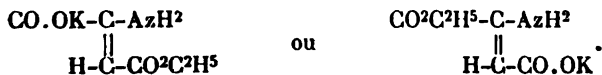
L'hydrogénation de ce sel, au moyen d'aluminium amalgamé, fournirait de l'asparagine. Mais on obtient uniquement ainsi de l'isoasparagine. Il faut, en conséquence, rejeter ces formules et donner à l'aminobutèneamidoate d'éthyle, fusible à 119°,5, la structure :



semblable à celle de l'isomère précédent. Les propriétés des deux corps sont d'ailleurs très différentes, et tandis que l'aminofumaramidoate, fusible à 139°,5, se rattache à l'aminofumaramate et à l'aminofumaramide, le corps actuel s'en éloigne tout à fait d'après nos recherches (*loc. cit.*). La cause de l'isomérisie est probablement stéréochimique, et l'on est en présence de l'aminomaléamate d'éthyle :



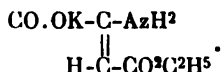
IV. *Hydrogénation de l'aminofumaramate d'éthyle et de potassium.* — Par l'action de la potasse alcoolique sur l'aminofumarate d'éthyle, on obtient un sel que nous avons décrit et qui est



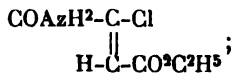
Nous pensions pouvoir établir sa formule par hydrogénation en constatant lequel des deux acides éthylaspartiques il fournirait, mais bien que, dans nos expériences, nous ayons évité toute élévation de température en évaporant les liqueurs dans le vide, nous avons toujours eu une saponification du produit, soit pendant l'hydrogénation, soit au moment de la formation d'un sel cuprique. De façon qu'en traitant ce dernier par l'acide sulfhydrique, nous avons eu seulement de l'acide aspartique inactif, se décomposant

sans fondre à 320°. Il n'est donc pas possible de fixer ainsi la constitution cherchée.

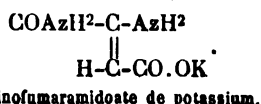
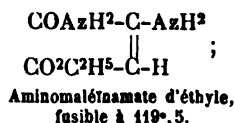
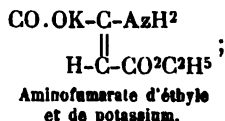
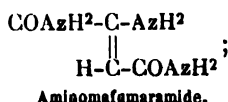
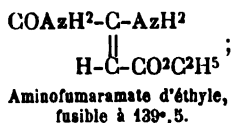
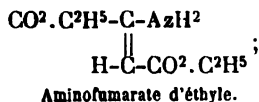
On peut y arriver autrement ; l'ammoniaque aqueuse à froid, ou l'ammoniaque alcoolique à 155-160°, même après deux jours, n'agissent pas sur ce sel. Remarquons maintenant que dans l'aminofumarate d'éthyle, un oxéthyle seulement, celui qui est voisin de AzH^2 , est attaqué par l'ammoniaque. Il est probable que cet oxéthyle n'existe plus dans le sel actuel inattaquable, dont la formule sera :



Conclusions. — En résumé, les corps aminobutènedioïques que nous avons obtenus et étudiés dans les notes antérieurement publiées, ont les constitutions suivantes :



Chlorofumaramate d'éthyle.



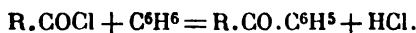
La stéréoisomérisation ne serait réalisée chez ces composés que pour les aminobutèneamidoates d'éthyle. Dans les autres cas, comme pour l'aminobutènedioate d'éthyle, la forme fumarique est seule stable. C'est un cas à ajouter à ceux déjà connus, relatifs à l'instabilité de certains stéréoisomères éthyléniques.

N° 13. — Action des chlorures d'acides halogénés sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium ; par M. A. COLLET.

Depuis la découverte de la méthode générale de synthèse au chlorure d'aluminium, par MM. Friedel et Crafts, de nombreuses

applications en ont été faites à la préparation des cétones mixtes ou aromatiques.

Les chlorures d'acides réagissent en effet sur les hydrocarbures aromatiques en présence de ce réactif ; il se produit une cétone et le chlore du groupement fonctionnel (COCl) s'élimine à l'état d'acide chlorhydrique.



Les chlorures d'acides halogénés, renfermant un ou plusieurs atomes d'halogènes substitués dans une chaîne grasse, peuvent donner naissance soit à une cétone halogénée, soit à une cétone complexe, suivant que l'halogène substitué dans la chaîne grasse sera remplacé ou non par un radical aromatique.

Ainsi, par exemple, le chlorure de β -chloropropionyle



réagissant sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, peut donner théoriquement soit une éthylphénylcétone monochlorée $\text{CH}_2\text{Cl.CH}_2\text{CO.C}^6\text{H}^5$, soit une cétone complexe, une diphenylpropanone $\text{C}^6\text{H}^5\text{.CH}_2\text{CH}_2\text{COC}^6\text{H}^5$.

Seuls, les chlorures d'acétyle chlorés paraissent avoir été étudiés à ce point de vue.

Dans leur premier mémoire sur la méthode au chlorure d'aluminium (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 1, p. 507 ; 1884), MM. Friedel et Crafts décrivent la réaction du chlorure de monochloracétyle CH_2ClCOCl sur le benzène en présence de ce réactif ; ils obtinrent uniquement la méthylphénylcétone monochlorée ; il ne se produit pas de diphenyléthanone $\text{C}^6\text{H}^5\text{.CH}_2\text{COC}^6\text{H}^5$ comme on aurait pu s'y attendre.

Quelques années plus tard, M. Gautier, à l'occasion d'une étude sur les dérivés chlorés de la méthylphénylcétone, fit réagir les chlorures de dichloracétyle CHCl_2COCl et de trichloracétyle CCl_3COCl sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Il obtint les dérivés dichloré et trichloré de la méthylphénylcétone (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 14, p. 388 et 398 ; 1888). M. Gautier ajoute : « Dans la préparation de ces deux composés, je n'ai pas observé la formation de produit dans lequel tout ou partie du chlore fût remplacé par du phényle » (*C. R.*, t. 103, p. 812).

Cependant, en modifiant les conditions de l'expérience, M. De-la-croix a réussi à obtenir la substitution au moins partielle du phényle à l'halogène du groupement (CCl_3) dans le chlorure de trichloracétyle. De la même façon, en augmentant la proportion de

chlorure d'aluminium et la durée de la réaction, j'ai réussi à déterminer la substitution totale du phényle aux deux atomes d'halogène dans le chlorure de dichloracétyle.

L'action des chlorures d'acides halogénés homologues de l'acide acétique ne semble pas avoir été étudiée. Je me suis proposé de faire cette étude, de rechercher l'influence de l'isomérisie sur le sens de la réaction, de déterminer dans quelles conditions l'halogène est remplaçable par un radical aromatique et ce qui empêche la réaction dans certains cas.

Je me suis adressé aux chlorures d'acides chlorés ou bromés suivant les difficultés plus ou moins considérables que présentait leur préparation. Je décrirai successivement les produits de l'action sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, des chlorures d'acides halogénés suivants : chlorure de bromacétyle, chlorure d' α -bromopropionyle, chlorure d' α -bromobutyryle, chlorure d' α -bromisobutyryle, chlorure de β -chloropropionyle.

L'opération a été conduite a peu près de la même manière avec tous ces chlorures. On ajoute par portions 1,5 partie environ de chlorure d'aluminium pulvérisé à un mélange de 1 partie de chlorure d'acide avec 10 parties de benzène. Le dégagement d'hydracide commence généralement à la température ordinaire ; on achève la réaction au bain-marie. On décompose ensuite avec précaution par un excès d'eau froide acidulée par l'acide chlorhydrique. La couche benzénique est décantée, lavée à l'eau pure, séchée sur le chlorure de calcium fondu. L'excès de benzène est chassé au bain-marie, puis le résidu est soumis à la distillation sous pression réduite. Avec tous les chlorures d'acides précédents on a obtenu une cétone halogénée.

Cette expérience a été variée de diverses manières ; la réaction a été effectuée à chaud, au bain-marie ; sa durée a été prolongée pendant deux ou trois heures ; on a employé des poids de chlorure d'aluminium égaux à deux ou trois fois le poids de chlorure d'acide, le résultat a toujours été le même. Dans tous les cas le produit de la réaction était constitué par une cétone halogénée. Il n'a pas été possible jusqu'ici d'obtenir la substitution du phényle à l'halogène substitué dans la chaîne grasse.

Je décrirai d'une façon sommaire les produits obtenus par les réactions précédentes ainsi que quelques-uns de leurs dérivés.

1. *Chlorure de bromacétyle* CH_3BrCOCl . — Le résidu, restant après l'élimination de l'excès de benzène, distillé sous pression réduite, donne d'abord une faible quantité d'une huile jaunâtre, puis un produit qui cristallise entièrement dans le récipient. La

masse cristalline est ensuite purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant. Il se dépose par le refroidissement du dissolvant, des cristaux incolores fusibles à 50°, possédant la composition et les caractères de la méthylphénylcétone monobromée obtenue par la bromuration directe de la méthylphénylcétone en solution acétique.

Dosage du brome.

0^{gr},3855 de matière ont donné 0^{gr},363 de bromure d'argent,

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^{\text{H}}\text{BrCOC}^{\text{H}}^{\text{H}}$.
Br 0/0.....	40.02	40.20

II. *Chlorure d' α -bromopropionyle*. — Le produit de la réaction, distillé sous pression réduite, passe entièrement entre 130 et 145° ; le ballon ne renferme plus alors qu'un peu d'un goudron épais. La portion recueillie donne, après deux rectifications, une huile incolore ou à peine jaunâtre passant à 135-137° sous 20 millimètres.

Ce produit possède la composition d'une éthylphénylcétone monobromée.

Dosage du brome.

0^{gr},275 de matière ont donné 0^{gr},245 AgBr,

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^{\text{H}}\text{CHBrCOC}^{\text{H}}^{\text{H}}$.
Br 0/0.....	37.93	37.55

On doit éviter de le surchauffer ou de le soumettre à de trop nombreuses rectifications ; à chaque opération, même sous pression réduite, il perd un peu de brome à l'état d'acide bromhydrique et le dosage de ce métalloïde dans le liquide distillé donne des nombres trop faibles.

Cette éthylphénylcétone monobromée se présente sous la forme d'une huile très légèrement jaunâtre, très réfringente ; sa saveur est brûlante, sa vapeur irrite vivement les yeux et provoque le larmolement. Elle est insoluble dans l'eau et miscible avec l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, etc. Sa densité est 1,439 à 0°. Elle distille en s'altérant sous la pression ordinaire entre 245-250°. La vapeur d'eau l'entraîne facilement.

Oxydée par le permanganate de potasse en solution alcaline, elle donne des lamelles nacrées, fusibles à 121° ; c'est le point de

fusion de l'acide benzoïque; l'analyse du sel d'argent confirme cette conclusion.

0^{gr}, 231 de matière ont donné 0^{gr}, 109 Ag,

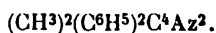
soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁵ .CO ² Ag.
Ag 0/0.....	47.18	47.16

J'ai essayé, sans succès, de faire réagir cette cétone bromée sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Le dégagement d'hydracide est à peu près nul, même à la température d'ébullition du mélange. On retrouve la plus grande partie de la cétone bromée inaltérée.

Action de l'ammoniaque alcoolique. — On abandonne à la température ordinaire un mélange de cétone bromée avec un grand excès d'ammoniaque alcoolique. La liqueur prend bientôt une teinte jaune d'or et laisse déposer peu à peu une masse cristalline jaune qui augmente pendant plusieurs jours. Les cristaux sont reçus sur un filtre et lavés à l'eau afin de dissoudre le bromure d'ammonium. On les purifie par recristallisation dans l'alcool ou l'acide acétique bouillants, et par sublimation. Le produit sublimé est en aiguilles brillantes, très peu solubles dans l'alcool froid, fusibles à 124-125°.

Le dosage de l'azote dans ce produit, la composition de son chloroplatinate, montrent que c'est bien la diméthylidiphénylpara-diazine.



Dosage de l'azote.

0^{gr}, 502 de matière ont donné 45^{cc}, 8 d'azote mesurés à la température de 10° sous la pression de 748 millimètres,

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	10.74	10.77

Le chloroplatinate $\text{PtCl}_4[(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}^4\text{Az}_2.\text{HCl}]_2$ est une poudre cristalline possédant une belle teinte jaune orangé.

0^{gr}, 257 de matière ont donné 0^{gr}, 055 Pt,

soit en centièmes :

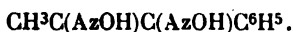
	Trouvé.	Calculé pour $\text{PtCl}_4(\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Az}_2.\text{HCl})_2$.
Pt 0/0.....	21.40	21.13

Cette diazine a déjà été obtenue par C. Schmidt en partant du

produit de la bromuration directe de l'éthylphénylcétone en solution acétique (*Ber.*, t. 22, p. 9253; 1889). Elle a été préparée de nouveau tout récemment par M. A. Kolb (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 291, p. 253) en faisant réagir l'ammoniaque alcoolique sur la phénylacétone monobromée $C^6H^5CHBrCOCH^3$, et par réduction de l'isonitrosophénylacétone $C^6H^5C(AzOH)COCH^3$.

Action de l'hydroxylamine. — On chauffe au bain-marie pendant une dizaine d'heures, au réfrigérant ascendant, une dissolution de 10 grammes d'éthylphénylcétone monobromée dans 100 centimètres cubes environ d'alcool à 95°, additionnée de 10 grammes de chlorhydrate d'hydroxylamine préalablement neutralisés par 8 grammes de carbonate de sodium pur dissous dans une très faible quantité d'eau. On chasse ensuite par distillation la plus grande partie de l'alcool; le résidu est versé dans un excès d'eau froide. Il se sépare un volumineux dépôt blanc, pâteux, qu'on reçoit sur un filtre. On le lave à l'eau et on le dissout dans l'alcool bouillant. Une nouvelle cristallisation dans l'alcool à 80° donne des aiguilles blanches, insolubles dans l'eau et dans le chloroforme, solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles vers 238-240° et possédant les propriétés des oximes.

L'analyse montre que le corps ainsi préparé n'est autre que le méthylphénylglyoxime.



Combustion.

Matière.....	0 ^{gr} , 129
Acide carbonique.....	0,285
Eau.....	"

Dosage de l'azote.

	I.	II.
Matière.....	0 ^{gr} , 329	0 ^{gr} , 110
Volume gazeux.....	46 ^{cc}	14 ^{cc} , 8
Hauteur barométrique.....	749 ^{mm}	744 ^{mm}
Température.....	21°	11°

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Carbone.....	60.72	"	60.67
Hydrogène.....	"	"	5.61
Azote... ..	15.68	15.70	15.73

Le méthylphénylglyoxime a été obtenu par l'action de l'hydroxyl-

amine sur l'éthylphénylcétone isonitrosée $\text{CH}^3\text{C}(\text{AzOH})\text{COC}^6\text{H}^5$ (E. Gudeman, *Ber.*, t. 22, p. 562; 1889), sur l'acétylbenzoyle (H. Müller et H. von Pechmann, *Ber.*, t. 22, p. 2129; 1889), sur l'isonitrosophénylacétone $\text{CH}^3\text{COC}(\text{AzOH})\text{C}^6\text{H}^5$ (A. Kolb, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 291, p. 253).

Action des amines aromatiques. — L'éthylphénylcétone monobromée (1 mol.) réagit facilement sur les amines aromatiques primaires ou secondaires (2 mol.), dissoutes dans l'alcool, à froid ou à la température du bain-marie, en donnant des anilides :



Ces anilides possèdent des propriétés semblables à celles des composés analogues préparés par R. Möhlau, Bischler, etc., avec les dérivés monobromés de la méthylphénylcétone et de la diphényléthanone.

Voici la liste des composés que j'ai obtenus :

Éthylphénylcétone-anilide $\text{CH}^3\text{CH}(\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5)\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5$. — Aiguilles jaunes, fusibles à 98°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool surtout à chaud, plus solubles dans l'éther.

Cet anilide s'unit aux hydracides en formant des composés définis. Le chlorhydrate $\text{CH}^3\text{CH}(\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5.\text{HCl})\text{CO}^6\text{H}^5$ est une poudre blanche, décomposable par l'eau chaude, donnant à l'analyse

	Trouvé.	Calculé.
Cl 0/0.....	13.69	13.57

Le bromhydrate $\text{CH}^3\text{CH}(\text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5.\text{HBr})\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5$ est une poudre d'un blanc jaunâtre; l'eau chaude la décompose en régénérant l'anilide.

	Trouvé.	Calculé.
Br 0/0.....	26.23	26.14

L'anilide, chauffé au bain-marie pendant trois heures avec un léger excès de chlorure d'acétyle ou d'anhydride acétique, donne un dérivé acétylé $\text{CH}^3\text{CH}(\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{COCH}^3 \end{smallmatrix})\text{CO}.\text{C}^6\text{H}^5$, en cristaux jaunâtres, fusibles à 55°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, le benzène, le xylène.

Dosage de l'azote.

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Az 0/0.....	5.31	5.27	5.24

Le dérivé benzoylé $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{COC}^6\text{H}_5 \end{smallmatrix})\text{COC}^6\text{H}_5$ s'obtient d'une manière analogue, à l'aide du chlorure de benzoyle.

Cristaux incolores, brillants, fusibles à 103-104°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, surtout à l'ébullition.

Le dosage de l'azote dans ce produit a donné

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	4.41	4.25

On obtient un dérivé nitrosé $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{AzO} \end{smallmatrix})\text{COC}^6\text{H}_5$ en dirigeant dans l'anilide en suspension dans l'alcool à 95°, un courant de vapeurs nitreuses provenant de l'action de l'acide azotique de densité 1,30 sur l'anhydride arsénieux. L'éthylphénylcétone-nitrosanilide est en cristaux jaunes, fusibles à 75°. Il possède les réactions des nitrosamines aromatiques. Traité par le phénol et l'acide sulfurique, il donne une belle coloration bleue (réaction de Liebermann).

Dosage de l'azote.

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	11.14	11.02

Éthylphénylcétone-méthylanilide $\text{CH}_3\text{CH}(\text{Az} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix})\text{COC}^6\text{H}_5$. — Cristaux jaunes, fusibles à 48°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'éther, le benzène, le xylène.

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	5.76	5.85

Éthylphénylcétone-orthotoluide $\text{CH}_3\text{CH}[\text{AzH} \begin{smallmatrix} \text{C}^6\text{H}_4 \\ (1) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3) \\ (2) \end{smallmatrix}]\text{COC}^6\text{H}_5$. — Longues aiguilles incolores, minces, déliées, très légères, fusibles à 89-90°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	5.80	5.85

Éthylphénylcétone-paratoluide. — Aiguilles jaunes, fusibles à 90-91°, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	5.85	5.85

Le chlorhydrate $\text{CH}_3\text{CH}(\text{AzH} \cdot \text{C}^6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl})\text{COC}^6\text{H}_5$ s'obtient en dirigeant un courant de gaz chlorhydrique sec dans une disso-

lution étherée de paratoluide. C'est une poudre blanche décomposable par l'eau chaude; le dosage du chlore a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Cl 0/0.....	12.92	12.88

Éthylphénylcétone-métaxylide $\text{CH}^3\text{CHCOC}^6\text{H}^5$
 $\text{AzH.C}^6\text{H}^3_{(4)}.(\text{CH}^3)_{(1.3)}$ — Fines

aiguilles incolores, très légères, fusibles à 161-161°,5, peu solubles dans l'alcool à 93° froid, plus solubles à l'ébullition, insolubles dans l'eau.

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	5.58	5.53

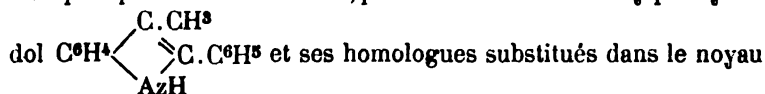
Éthylphénylcétone-α-naphtalide $\text{CH}^3\text{CH}(\text{AzH.C}^{10}\text{H}^7)\text{COC}^6\text{H}^5$. — Poudre jaune, peu soluble dans l'alcool même à l'ébullition, plus soluble dans l'éther et dans le benzène chaud; elle fond vers 161-168°.

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	5.05	5.09

Éthylphénylcétone-β-naphtalide $\text{CH}^3\text{CH}(\text{AzH.C}^{10}\text{H}^7)\text{COC}^6\text{H}^5$. — Poudre jaune cristalline, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool chaud; sa solubilité dans ce dissolvant est très supérieure à celle de son isomère α. Point de fusion, 120-121°.

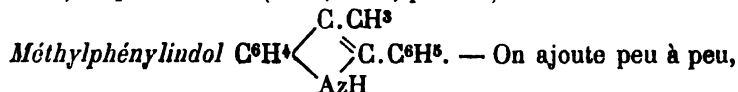
	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	5.18	5.09

L'action de l'éthylphénylcétone monobromée sur les amines aromatiques portées à l'ébullition, permet d'obtenir le méthylphénylindol



benzénique ou dans le groupement (AzH).

La réaction est d'ailleurs analogue à celle de la méthylphénylcétone monobromée étudiée par R. Möhlau (*Ber.*, t. 44, p. 173; t. 45, p. 2480) et par Bischler (*Ber.*, t. 25, p. 2860).



par petites portions, 20 grammes de cétone bromée, à 30 grammes d'aniline maintenus en légère ébullition. Chaque addition de cétone bromée détermine une réaction très vive accompagnée d'un dégagement de vapeur d'eau. Après deux heures environ d'ébullition,

on coule la masse dans de l'eau froide acidulée par l'acide chlorhydrique. Il se sépare au fond du vase un liquide brun qui se solidifie bientôt complètement. Cette masse cristalline est lavée à l'eau, essorée, distillée dans une petite cornue sous pression réduite. On recueille entre 280-290°, sous 12 centimètres, une huile jaunâtre qui se solidifie en totalité dans le col de la cornue et dans le récipient. Ces cristaux sont essorés sur des feuilles de papier-filtre, puis recristallisés deux fois dans l'alcool bouillant.

L'analyse montre que cette matière est bien le méthylphénylindol :

I. 0^{gr},352 de matière ont donné 1^{gr},118 d'acide carbonique et 0^{gr},202 d'eau.

II. 0^{gr},387 de matière ont donné 23 centimètres cubes d'azote mesurés à 18° sous 743 millimètres,

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	86.62	86.95
H.....	6.37	6.28
Az.....	6.70	6.76

Le méthylphénylindol est en cristaux incolores, fusibles à 91-92°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans le benzène.

Ce même composé peut aussi s'obtenir en maintenant à l'ébullition, pendant une heure et demie, l'éthylphénylcétoneanilide avec un excès d'aniline. On achève l'opération comme précédemment.

Méthylphénylorthotoluindol $\text{CH}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^3 \begin{array}{l} \swarrow \text{C} \cdot \text{CH}^3 \\ \searrow \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH} \end{array}$ — On pré-

pare ce corps d'une manière analogue au précédent, à l'aide de l'orthotoluidine. Il se dépose de sa solution alcoolique en aiguilles incolores réunies en mamelons. Point de fusion, 92-94°.

Analyse.

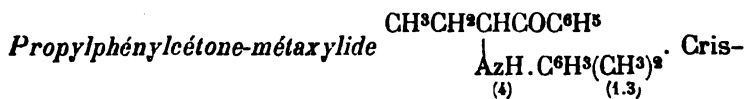
I. 0^{gr},402 de matière ont donné 1^{gr},283 d'acide carbonique.

II. 0^{gr},573 de matière ont donné 31^{cc},6 d'azote mesurés à 15° sous 749 millimètres,

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	87.04	86.87
H.....	"	6.79
Az.....	6.35	6.33

Bromuration de l'éthylphénylcétone. — On a préparé une



taux incolores, fusibles à 106-107°, peu solubles dans l'alcool froid, plus solubles à l'ébullition; insolubles dans l'eau.

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	5.32	5.24

Propylphénylcétone-β-naphtalide



— Fines aiguilles incolores, brillantes, fusibles à 151-152°, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	4.88	4.84

Propylphénylcétone-α-naphtalide. — Poudre jaune amorphe, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool même à l'ébullition, fusibles vers 137-138°.

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	4.97	4.84

La propylphénylcétone bromurée directement en solution acétique ou chloroformique, donne un dérivé bromé qui, par action de l'aniline, fournit un anilide en aiguilles blanches, fusibles à 101-102°. La comparaison de cet anilide avec celui précédemment décrit, ne permet pas de déterminer la position de l'atome de brome dans la molécule du produit de la bromuration directe.

IV. *Chlorure d'isobutyryle-α-bromé* $(\text{CH}^3)_2\text{CBrCOCl}$. — Le produit de la réaction distille entre 135-145°, sous la pression de 20 à 25 millimètres. C'est un liquide jaunâtre, possédant une odeur désagréable. Le dosage du brome a toujours donné des résultats un peu faibles; la théorie exige Br 0/0 35,24 pour la formule $(\text{CH}^3)_2\text{CBrCOC}^6\text{H}^5$. La cétone bromée, qui a pris naissance dans la réaction précédente, a donc éprouvé une altération partielle.

L'isopropylphénylcétone, bromurée directement en solution chloroformique, a donné un dérivé liquide, huileux, à peine jaunâtre, distillant presque en totalité entre 146-148° sous 30 millimètres. Sa densité à 0° est 1,379. Il possède la composition d'une isopropylphénylcétone monobromée.

0^{gr}, 431 de matière ont donné 0^{gr}, 357 de bromure d'argent,

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Br 0/0.....	35.12	35.24

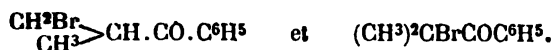
Le permanganate de potasse en solution alcaline l'oxyde en donnant des lamelles nacrées fusibles à 121°; l'analyse du sel d'argent établit que ce produit est de l'acide benzoïque.

0^{gr}, 220 de matière ont donné 0^{gr}, 104 d'argent,

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁵ CO ² .
Ag 0/0.....	47.27	47.16

La formation d'acide benzoïque, par oxydation de cette cétone bromée, montre que le brome s'est substitué dans la chaîne grasse CH(CH³)², mais on peut hésiter entre les deux formules.



L'action de l'aniline a permis d'obtenir un isopropylphénylcétone anilide C³H⁶(AzH.C⁶H⁵)CO.C⁶H⁵. Cet anilide est en aiguilles jaunes, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool surtout à chaud, fusibles à 136-137°.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	80.18	80.33
Hydrogène.....	7.60	7.11
Azote.....	5.97	5.85

Il s'unit à l'acide chlorhydrique en formant un chlorhydrate bien défini.



c'est une poudre blanche, décomposable par l'eau chaude.

	Trouvé.	Calculé.
Cl 0/0.....	12.86	12.88

V. *Chlorure de β-chloropropionyle* CH³ClCH²COCl. — Tous les chlorures d'acides halogénés précédents renferment l'atome d'halogène en position α, par rapport au groupe carbonyle (CO); il était intéressant de rechercher si le sens de la réaction serait modifié par l'éloignement de l'atome d'halogène de ce groupement. Je me suis adressé au chlorure de β-chloropropionyle.

Le produit de la réaction, distillé sous pression réduite, après l'élimination de l'excès de benzène, donne un liquide incolore, chloré. Toutefois la petite quantité de liquide que j'avais à ma disposition ne m'a pas permis de l'obtenir suffisamment pur pour l'analyse.

La présence de la cétone chlorée a été caractérisée par la formation d'un anilide. Ce dernier est en lamelles légèrement jaunâtres, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans l'alcool froid. Point de fusion 111-112°.

Dosage de l'azote.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{CH}^{\text{a}}(\text{AzH} \cdot \text{C}^{\text{a}}\text{H}^{\text{a}})\text{CH}^{\text{a}}\text{COC}^{\text{a}}\text{H}^{\text{a}}$.
Az 0/0.....	6.41	6.22

Il résulte de ce travail, que l'action des chlorures d'acétyle, de propionyle, de butyryle, d'isobutyryle α -bromés sur le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, donne les cétones bromées correspondantes. De la même façon, le chlorure de β -chloropropionyle donne naissance à une éthylphénylcétone monochlorée.

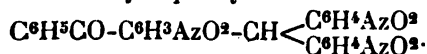
Ainsi, les chlorures d'acides monohalogénés engendrent uniquement des cétones halogénées; les nombreux essais effectués pour obtenir la substitution d'un radical aromatique à cet atome d'halogène ont toujours échoué. Les chlorures d'acides employés renfermaient les divers groupements $(\text{CH}^{\text{a}}\text{Br})$, $(\text{CHBr})^{\text{a}}$, $(\text{CBr})^{\text{a}}$; le sens de la réaction n'est donc pas modifié par la différence de constitution des composés étudiés. De plus, l'exemple du chlorure de β -chloropropionyle semble montrer que la réaction n'est pas influencée par l'éloignement de l'atome d'halogène du groupe carbonyle.

Les faits observés avec les chlorures de dichloracétyle et de trichloracétyle, montrent que les chlorures d'acides polyhalogénés renfermant les groupements (CCl^{a}) et $(\text{CCl}^{\text{a}})^{\text{a}}$ peuvent réagir de deux manières différentes, suivant les conditions de l'expérience. En opérant avec ménagement, en présence d'une quantité peu considérable de chlorure d'aluminium, on obtient encore une cétone halogénée. Mais en augmentant la proportion de ce dernier et en prolongeant la durée de l'opération, l'action est plus profonde, on observe la substitution au moins partielle d'un radical aromatique à l'halogène.

Je me propose de poursuivre ces recherches en les étendant à d'autres chlorures d'acides halogénés de constitutions différentes et en étudiant l'influence de la pression sur le sens de la réaction.

N° 14. — Sur le parabenzoyltoluène; par M. Paul BOURCET.

Je donne dans ce mémoire la suite de mon travail sur le parabenzoyltoluène que j'avais annoncée (*Bull.*, 3^e série, t. 15, p. 945).

Parabenzoyltriphénylméthane trinitré

J'ai préparé ce corps en employant le procédé qui a permis à MM. Fischer d'obtenir le triphénylméthane trinitré. Dans un grand excès d'acide azotique fumant et refroidi à 0°, j'ai ajouté par petites portions du parabenzoyltriphénylméthane bien sec et finement pulvérisé en agitant de temps en temps. Après avoir laissé réagir durant trois heures à froid, j'ai chauffé légèrement au bain-marie pour achever la dissolution. Il ne s'est pas dégagé de vapeurs rutilantes au cours de cette opération. La liqueur jaune ainsi obtenue est versée peu à peu dans un grand excès d'eau, le produit nitré se précipite sous forme d'une poudre blanche qu'on filtre et qu'on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus acides. Le produit ainsi obtenu est complètement purifié en le redissolvant plusieurs fois dans l'acide acétique et en reprecipitant par l'eau.

Pour l'avoir cristallisé, il suffit d'abandonner à l'évaporation spontanée la solution dans l'acide azotique, les autres dissolvants ne l'abandonnent que sous forme d'une masse résineuse.

Combustion.

Matière	0 ^{gr} ,232
H ² O	0,765
CO ²	0,546

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁷ Az ³ O ⁷ .
H	3.65	3.51
C	64.43	61.5

Dosage d'azote.

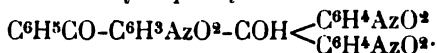
	I.	II.
Matière	0 ^{gr} ,230	0 ^{gr} ,210
Azote	17 ^{ce} ,1	16 ^{ce} ,3
Température	+ 18°	+ 16°
Pression	743 ^{mm}	751 ^{mm}

soit en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour $C^{20}H^{17}Az^3O^7$.
	I.	II.	Moyenne.	
Azote.....	8.4	8.9	8.65	8.6

Afin de fixer la constitution de ce produit, quelques grammes furent fondus avec de la potasse au bain d'huile à 220°. Le produit de la réaction fut saturé d'acide chlorhydrique et la liqueur fut agitée avec de l'éther de pétrole; par évaporation de ce dissolvant on obtient de l'acide benzoïque bien blanc, cristallisé et fusible à 121°. Ce qui permet d'attribuer au parabenzoyltriphénylméthane trinitré la formule $C^6H^3CO-C^6H^3AzO^3-CH<\begin{smallmatrix} C^6H^4AzO^3 \\ C^6H^4AzO^3 \end{smallmatrix}$ qui indique la place des radicaux AzO^3 . Obtenu par cristallisation, il est en fins cristaux monocliniques légèrement jaunâtres, obtenu par précipitation, c'est une poudre blanche devenant rapidement jaunâtre à la lumière. Insoluble dans l'eau et dans l'éther de pétrole, peu soluble dans l'éther, l'alcool, très soluble dans le benzène, le chloroforme, l'acide acétique bouillant. Chauffé, le parabenzoyltriphénylméthane trinitré se ramollit vers 70°, il est franchement fondu à 74-75° en un liquide jaune clair, chauffé davantage, il se décompose en donnant des vapeurs rougeâtres et d'odeur aromatique.

Parabenzoyltriphénylcarbinol trinitré



Pour obtenir ce corps, il suffit d'oxyder, en solution acétique, le parabenzoyltriphénylméthane trinitré par l'acide chromique. La solution verte ainsi obtenue est précipitée par l'eau. Le produit qui se sépare est lavé, puis on le purifie complètement en le redissolvant dans l'acide acétique et reprécipitant cette solution par l'eau. On peut également l'obtenir, mais moins facilement, en nitrant directement le parabenzoyltriphénylcarbinol.

De toute façon, on obtient un corps parfaitement blanc, devenant rouge vif à la lumière et susceptible de cristalliser, avec difficulté toutefois, de sa solution dans l'éther.

Combustion.

Matière.....	gr 0,210
H ² O.....	0,478
CO ²	0,661

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{11}Az^2O^2$.
H	3.49	3.40
C.....	62.07	62.5

Dosage d'azote.

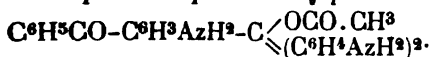
	I.	II.
Matière	0 ^{gr} , 180	0 ^{gr} , 310
Azote.....	13 ^{cc} , 4	22 ^{cc} , 7
Température	+ 17°	+ 14°
Pression.....	753 ^{mm}	748 ^{mm}

soit en centièmes :

	Trouvé.			Calculé pour $C^{10}H^{11}Az^2O^2$.
	I.	II.	Moyenne.	
Azote.	8.6	8.5	8.5	8.4

Le parabenzoyltriphénylcarbinol trinitré est insoluble dans l'eau, l'éther de pétrole ; assez soluble dans l'alcool et l'éther ; il est très soluble dans le chloroforme, le benzène et l'acide acétique bouillant. Chauffé, il se ramollit vers 85°, il fond nettement à 88° en une masse visqueuse qui devient parfaitement liquide à 123° et se décompose si on continue à chauffer.

Éther acétique de la parabenzoylpararosaniline



Lorsqu'à une solution acétique de parabenzoyltriphénylcarbinol trinitré, on ajoute la quantité théorique de zinc en poudre nécessaire pour transformer les groupements AzO^2 en AzH^2 , la solution acétique prend peu à peu une coloration verte par réflexion et rouge par transparence. La liqueur filtrée, il reste un peu de zinc sur le filtre ; si on augmente la quantité de zinc, en employant par exemple le double de la quantité nécessaire, la solution devient jaunâtre.

L'eau précipite une poudre verte de la solution acétique précédente. L'analyse de cette substance n'a pas donné les résultats prévus par le calcul. En effet, la réduction ne porte pas exclusivement sur le radical AzO^2 , mais aussi sur le carbinol COH , en outre, tout le zinc n'ayant pas été dissous, tous les radicaux AzO^2 ne s'étaient pas transformés en AzH^2 , et en même temps le carbinol s'était transformé en CH . Dans ces conditions, on devait trouver trop peu de carbone et d'hydrogène, c'est ce qui est arrivé. J'ai

dit, qu'en forçant la dose de zinc, la coloration rouge diminuait peu à peu jusqu'à disparaître. Je montrerai du reste, qu'en opérant ainsi, j'ai obtenu la leucobase de la parabenzoylpararosaniline.

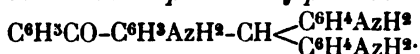
La solution acétique de l'éther acétique de la parabenzoylpararosaniline laisse déposer peu à peu une poudre cristalline verte, insoluble dans le benzène et peu soluble dans l'alcool.

Chauffée, cette matière se décompose sous l'influence de la chaleur, sans présenter un point de fusion bien net.

La solution de cet éther acétique présente ceci de remarquable, qu'elle teint sans mordant la soie, la laine et le coton en vert pâle, la teinte obtenue n'est pas très franche, mais elle résiste parfaitement aux lavages à l'eau, au savon et à la lumière.

Si on traite le parabenzoyltriphénylcarbinol trinitré par l'étain et l'acide chlorhydrique, on obtient une matière rouge qui, traitée par la potasse, filtrée et lavée se dissout dans l'acide acétique, en donnant une substance verte analogue à l'éther acétique de la parabenzoylpararosaniline.

Leucobase de la parabenzoylpararosaniline



Pour préparer ce corps, j'ai dissous du parabenzoyltriphénylcarbinol trinitré dans l'acide acétique à 50 0/0 et à la solution j'ai ajouté un excès de zinc en poudre. La liqueur prend d'abord la teinte rouge dont j'ai parlé, puis, peu à peu, cette teinte diminue d'intensité et disparaît finalement pour faire place à une teinte jaunâtre.

On filtre pour séparer le zinc en excès, on ajoute une solution de potasse en excès, on filtre de nouveau et on lave à l'eau distillée. On reprend alors la matière restée sur le filtre par l'alcool bouillant qui, par refroidissement, laisse déposer de petits cristaux grisâtres. Il vaut mieux précipiter la solution par l'eau : on obtient ainsi un corps blanc, prenant peu à peu une teinte grise à l'air.

La combustion a montré que j'ai ainsi obtenu la leucobase de la parabenzoylpararosaniline.

Matière.....	0,213
H ² O.....	0,113
CO ²	0,619

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ²⁶ H ²³ Az ² O.
H.....	5.9	5.8
C.....	79.2	79.5

Ce corps est insoluble dans l'eau, non hygroscopique, assez peu soluble dans l'alcool. Chauffé, il noircit peu à peu à partir de 115° et se décompose sans fondre.

Il ne se colore pas en présence de l'acide acétique et de l'acide chlorhydrique.

(Travail fait au laboratoire de chimie de la Faculté des sciences de Besançon.)

N° 15. — Sur le mode de formation de l'élatérine dans l'ecballium élatérium; par M. A. BERG.

On sait que lorsqu'on soumet à la presse les fruits de l'ecballium élatérium, A. Rich. (*E. agreste*, *Momordica élatérium*), après les avoir sectionnés, il s'écoule un liquide très trouble qui par repos laisse déposer une poudre vert pâle. Cette poudre recueillie, lavée et séchée, constitue un mélange complexe qui est employé, surtout en Angleterre, comme médicament drastique sous le nom d'élatérium.

On a retiré depuis longtemps de cette matière un principe actif, l'élatérine, substance neutre cristallisable qui y existe en proportion variable suivant les soins apportés à la préparation et qui peut atteindre et dépasser 50 0/0.

Ayant eu occasion de préparer une certaine quantité d'élatérium, j'ai pu remarquer certaines particularités qui m'ont amené à rechercher l'état sous lequel l'élatérine existe dans la plante.

Si au lieu de diviser les fruits avant de les exprimer, on les soumet entiers à une pression rapide de façon à faire écouler le plus vite possible le suc intérieur dont ils sont gorgés, on constate que ce suc s'écoule presque limpide et on voit au bout de quelques secondes naître un trouble qui va s'accroissant et donne finalement naissance au dépôt d'élatérium.

On pouvait conclure de ce phénomène : que l'une au moins, et la plus abondante, des substances qui constituent ce dernier produit ne préexiste pas toute formée dans le végétal. Etant donnée la forte proportion d'élatérine contenue dans l'élatérium il paraissait probable que c'était elle qui prenait ainsi naissance. Deux hypothèses se présentaient pour expliquer le phénomène : ou bien la matière insoluble se produit par suite de réactions se passant entre des substances qui sont séparées dans la plante, ou bien elle se forme par l'action de l'air.

Or, on connaît un nombre assez considérable de faits analogues où une substance ne préexistant pas dans un végétal, se forme lors

de la déchirure des tissus : il suffira de citer la formation des essences d'amandes amères, de moutarde, de l'éther méthylsalicylique du *Monotropa hypopithys* étudié récemment par M. Bourquelot (1), la fermentation pectique, etc. Dans tous ces phénomènes intervient l'action d'une diastase agissant sur un corps de la famille des hydrates de carbone ou des glucosides.

Ces exemples pouvaient faire penser qu'il pouvait en être de même dans le cas qui nous occupe. C'est en effet ce que j'ai pu vérifier et l'expérience suivante le démontre.

Le suc sensiblement clair, qui s'écoule par pression rapide des fruits, est immédiatement reçu dans un grand volume d'alcool à 95° de façon qu'à la fin de l'opération le liquide marque encore un degré alcoométrique supérieur à 70°. Ce liquide est jeté sur un tamis à mailles peu serrées qui lui enlève les graines et les débris cellulaires, puis soumis à la filtration. Il passe une solution colorée en vert par la chlorophylle et il reste une matière insoluble que l'on lave à l'alcool, que l'on met à digérer avec de l'eau pendant quelques heures et que l'on filtre : on a ainsi une première solution. D'autre part on classe, par distillation puis par ébullition au contact de l'air, l'alcool de la liqueur filtrée. Il se dépose une matière résineuse verte et par filtration on a une nouvelle solution.

Mettons dans trois tubes à essai une égale quantité de ce dernier liquide et ajoutons dans le premier tube un certain volume d'eau, dans le second un égal volume de la première solution et dans le troisième un égal volume de la même liqueur préalablement portée à l'ébullition pendant un quart d'heure ; on pourra constater que, dans le second tube seul, il se fait, au bout d'un quart d'heure à une demi-heure un trouble qui va s'accroissant et donne finalement un dépôt d'une poudre blanche dont une partie reste adhérente aux parois du tube sous forme de petits cristaux. On voit que l'on a bien là les conditions d'action d'une diastase agissant sur un corps dédoublable puisque l'ébullition préalable de la solution qui devait la contenir en annule l'effet.

Il restait à établir la nature du produit insoluble formé dans la réaction précédente, à isoler le corps qui lui donne naissance, enfin à étudier la diastase.

En ce qui concerne le premier point, le corps formé est bien l'élatérine, car il en a toutes les propriétés. Comme elle, il est soluble dans le chloroforme et précipitable de cette solution par addi-

(1) BOURQUELOT, *Comptes rendus de l'Association française pour l'avancement des sciences*, 1896, p. 180.

tion d'éther sous forme de cristaux, la forme cristalline est la même, l'action sur la lumière polarisée aussi, enfin il donne les réactions indiquées par plusieurs auteurs avec l'acide sulfurique et le mélange de phénol et d'acide sulfurique.

Quant à la substance génératrice de l'élatérine, voici comment j'ai pu l'isoler. Le liquide, obtenu comme je l'ai indiqué plus haut par traitement par l'alcool, filtration, distillation, etc., est évaporé au bain-marie. Il ne tarde pas à se former des gouttes à aspect de résine fondue qui, après avoir nagé d'abord à la surface, tombent au fond du récipient où elles se réunissent en une couche assez liquide à chaud, plus consistante mais encore molle à froid. Cette substance est souillée par la matière résineuse verte dont j'ai déjà parlé et qui se dépose pendant l'évaporation, surtout au début.

Pour purifier la matière ainsi obtenue, on la sépare des eaux-mères, on la lave avec un peu d'eau et on l'abandonne au-dessus de l'acide sulfurique où elle se concrète peu à peu en devenant friable. On la pulvérise alors finement et après l'avoir mélangée à plusieurs fois son poids de sable, on la soumet dans un appareil à épuisement à l'action du benzène bouillant qui lui enlève la chlorophylle, la résine et quelques autres matières étrangères. Cette opération est rendue pénible par le ramollissement que la substance éprouve à chaud, et par l'agglutination du sable qui en est la conséquence ; aussi est-on obligé de temps en temps de sortir la masse de l'appareil, de laisser évaporer le benzène, de triturer de nouveau, et de procéder à un nouvel épuisement. Lorsque le benzène n'enlève plus rien, on épuise par le chloroforme qui dissout la majeure partie de la masse et laisse des impuretés solubles dans l'alcool. La solution chloroformique distillée en partie d'abord, puis évaporée au bain-marie abandonne une masse légèrement jaunâtre, amorphe, poreuse, très friable.

C'est là le corps cherché, car redissous dans l'eau et additionné de diastase, il donne un abondant dépôt d'élatérine. En même temps, la solution qui avant l'action de la diastase ne réduisait qu'à peine la liqueur de Fehling, la réduit énergiquement après. C'est donc un glucoside.

Ce corps est amorphe, d'une saveur extrêmement amère. Au contact de l'eau, il devient poisseux, puis s'y dissout en petite quantité, il fond au sein de l'eau bouillante. Il paraît posséder un minimum de solubilité, car sa solution saturée à froid se trouble dès qu'on la chauffe, puis s'éclaircit de nouveau lorsque la température s'élève. A l'ébullition, l'eau en dissout une quantité plus considérable qu'à la température ordinaire. L'addition de sulfate de ma-

gnésie en poudre à ses solutions le sépare en totalité sous forme de masse molle. Il en est de même pour beaucoup d'autres sels.

Ce glucoside est très soluble dans l'alcool, le chloroforme, l'acétone, insoluble dans l'éther et le benzène. Il donne avec l'acide sulfurique et le mélange de ce dernier avec du phénol les mêmes réactions que l'élatérine.

L'étude de la diastase, à laquelle je donnerai le nom d'élatérase, n'est pas encore complètement achevée. J'ai indiqué comment on pouvait la précipiter par l'alcool, mais ce procédé ne donne qu'un produit altéré et n'agissant plus qu'avec lenteur sur le glucoside. Le meilleur procédé pour obtenir une solution très active est celui qui consiste à écraser les fruits, à laisser le suc déposer l'élatérium et à filtrer alors soigneusement dans des flacons que l'on remplit complètement et dans lesquels on ajoute quelques gouttes de chloroforme. En les conservant à l'abri de la lumière et à aussi basse température que possible, de préférence dans la glace, le suc garde pendant très longtemps ses propriétés. Ce liquide agit très vite sur le glucoside et en moins d'une minute, à la température ordinaire la réaction est à peu près complète.

J'ai essayé son action sur d'autres corps : il dédouble lentement l'amygdaline, invertit la saccharose et saccharifie l'amidon. Il y a peut-être là un mélange de plusieurs diastases, ce sur quoi une étude plus complète me renseignera peut-être.

Je ferai remarquer en terminant que l'existence du glucoside de l'élatérine dans l'Ecballium établit un rapprochement entre cette plante et d'autres de la même famille (Cucurbitacées), purgatives comme elle, telles que la bryone et la coloquinte, et qui contiennent également des glucosides amorphes. Je poursuis d'ailleurs une étude comparative de ces différents glucosides.

(Travail fait au laboratoire de chimie industrielle de la Faculté des sciences de Marseille.)

N° 16. — Note sur la sève (II) ; par M. Alex. HÉBERT.

La sève est une des substances les plus importantes des végétaux ; c'est elle, en effet, qui transporte dans leurs diverses parties les sucs nourriciers dont elles vivent et qui provoquent leur accroissement et leur maturité ; c'est elle qui, s'emparant des diverses matières de réserve sous leur « forme de voyage », les fait parvenir et les accumule dans les organes d'élection.

Dans une précédente note (1), nous avons montré, par l'examen de diverses sèves : liane à eau, vigne, bananier du Congo (*Musa paradisiaca*), que les sèves étaient loin de contenir les mêmes éléments, et que, par suite, les phénomènes de solubilisation et d'assimilation étaient complètement différents suivant les diverses espèces de plantes.

Nous avons voulu constater si ces phénomènes restaient identiques pour la même espèce végétale, c'est-à-dire si les sèves provenant de diverses variétés d'une même espèce de plantes possédaient la même composition. Nous nous sommes adressé, pour effectuer ces expériences, à l'espèce *Musa* et nous avons comparé les sèves des deux variétés : *M. paradisiaca* et *M. ensete*.

Dans la note précédemment citée, nous avons donné, entre autres, ainsi que nous l'avons dit, une étude sur la sève du bananie du Congo, variété *Musa paradisiaca*, étude qui avait déjà été faite par Boussingault (2), sur le même végétal rapporté de l'Amérique du Sud.

Nous avons retrouvé les mêmes éléments que l'illustre chimiste : tannin, acides gallique et acétique ; enfin une certaine quantité de matières minérales. Ces sèves, qui tachent les divers tissus en couleur gris fauve, laissent déposer par oxydation au contact de l'air, une matière colorante en flocons rose sale. De plus, nous avons isolé de la sève de bananier du Congo, une petite quantité d'acide oléique qui s'y trouvait à l'état de savon alcalin, ce qui explique l'emploi qu'en font les indigènes comme liquide savonneux.

Nous avons effectué les mêmes recherches sur la sève d'une autre espèce de bananier, commune dans nos pays, le *Musa ensete* (3).

Cette sève, au sortir de la plante, est insipide, neutre, limpide, colorée légèrement en jaune. Elle fournissait un résidu sec de 11^r,86 par litre comprenant :

Matières minérales.....	4,16 ^{gr}
— organiques.....	7,70

Le résidu sec calciné fuse assez violemment, indice de la présence d'une grande proportion de nitrates ; les cendres, soumises

(1) A. HÉBERT, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 927, 1895.

(2) *Comptes rendus*, 1836, p. 440.

(3) Nous devons cette sève à l'obligeance de M. Heim, directeur du Jardin botanique de la Faculté de médecine de Paris ; nous sommes heureux de pouvoir l'en remercier ici.

à l'analyse qualitative, ont indiqué la présence des corps suivants :

Acide carbonique.	Oxyde de fer (traces).
— sulfurique.	Alumine (traces).
— phosphorique.	Chaux (traces).
Chlore.	Magnésie (traces).
	Soude (traces).
	Potasse.

La sève, exposée à l'air, soumise même à l'action d'un courant d'air, n'a laissé déposer que de rares flocons jaune sale. La liqueur fraîche n'a d'ailleurs pas la propriété de colorer aucune fibre textile ; ni la laine, ni le coton, ni la soie n'ont fixé de matière colorante, contrairement à ce qui a lieu avec la sève du *Musa paradisiaca*.

Pour la recherche des autres principes, la sève a été concentrée au bain-marie, dans le vide, au vingtième de son volume.

Le traitement à la potasse et l'épuisement à l'éther n'ont indiqué aucune trace d'alkaloïdes.

La précipitation par l'acétate de plomb, puis l'épuisement du précipité séché à l'éther n'ont pas fourni trace d'acides gras liquides.

Le précipité insoluble dans l'éther décomposé par l'acide chlorhydrique n'a pas révélé la présence d'acides gras solides.

Enfin la sève de bananier d'Europe réduit assez abondamment la liqueur de Fehling ; le titrage par ce dernier réactif a indiqué par litre la proportion de 0^{gr}, 2 à 0^{gr},3 de sucre réducteur (considéré comme glucose). La réaction de l'orcine et de l'acide chlorhydrique est celle des sucres en C⁶ ; le pouvoir rotatoire est dextrogyre ; enfin, chauffée au bain-marie avec l'acétate de phénylhydrazine, la sève a laissé déposer un précipité abondant, cristallisé en aiguilles jaunes, soyeuses, réunies en forme d'éventail, fondant à 210°, ce qui correspond aux caractères de la glucosazone.

La sève du *Musa ensete* se différencie donc nettement de celle du *Musa paradisiaca* :

- 1° Par l'absence de matière colorante ;
- 2° Par celle d'acides gras susceptibles de former des savons ;
- 3° Par la présence de glucose, tandis que la sève du *Musa paradisiaca* ne fournit de principes réduisant la liqueur de Fehling qu'après interversion.

Ces résultats tendraient à montrer que, dans les diverses variétés d'une même famille botanique, les phénomènes de solubilisation et d'assimilation s'effectuent suivant des processus différents, qui dé-

pendent peut-être, soit des variétés elles-mêmes, soit des conditions climatériques ou des modes de culture auxquels sont soumis les végétaux.

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de chimie de la Faculté de médecine de Paris.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Combinaison de l'argon avec l'eau ; P. VILLARD (*C. R.*, t. 123, p. 377). — L'argon se combine avec l'eau pour former un hydrate cristallisé dissociable, analogue aux hydrates de gaz déjà connus, et prenant naissance dans les mêmes conditions que ces derniers. L'argon étant comprimé à 150 atmosphères environ, en présence d'eau maintenue au voisinage de 0°, il suffit de refroidir un point du tube, de manière à congeler, en ce point, l'eau qui mouille les parois ; on voit aussitôt se produire une cristallisation qui se propage à partir du point refroidi ; la couche d'eau adhérente aux parois du tube se transforme en cristaux incolores, visibles à la loupe, et vraisemblablement constitués par un hydrate d'argon. En faisant circuler sur ces cristaux un index d'eau, on arrive à obtenir une quantité relativement grande d'hydrate. La réaction peut également être provoquée par la présence d'un cristal d'hydrate provenant d'une expérience précédente ; mais il ne se forme pas de cristaux si l'on comprime simplement l'argon en présence d'eau refroidie. Ces phénomènes sont précisément ceux qu'on observe avec tous les gaz susceptibles de donner un hydrate.

Comme tous les hydrates de gaz, l'hydrate d'argon est dissociable ; vers 0° sa tension de dissociation est de 105 atmosphères environ ; à + 8° elle atteint 210 atmosphères.

L'argon employé dans ces expériences a été préparé en traitant l'azote atmosphérique par le magnésium et la chaux vive au rouge sombre, et purifiant ensuite le gaz obtenu. Du magnésium, réduit en poudre à la lime et mélangé avec de la chaux vive récemment calcinée, a été chauffé au rouge, dans le vide, jusqu'à cessation presque complète du dégagement d'hydrogène. L'azote ayant été ensuite admis a été absorbé avec incandescence ; le gaz résiduel, après avoir traversé un tube témoin rempli de magnésium et de chaux vive, a été extrait par la trompe à mercure et recueilli dans des éprouvettes. Le contenu du tube témoin est resté inaltéré, ce

qui prouve que l'azote avait été complètement absorbé. L'argon ainsi préparé contenait un peu d'hydrogène provenant du magnésium (Ramsay) ; il a été purifié en le soumettant à l'action prolongée de l'étincelle, en présence d'oxygène et d'une solution de potasse ; ce traitement a été continué jusqu'à disparition presque complète des lignes principales du spectre de l'azote. L'oxygène en excès a été ensuite enlevé au moyen d'un pyrogallate alcalin. Un tube Plücker a été rempli avec le gaz ainsi purifié, desséché jusqu'à disparition des raies de l'hydrogène ; le spectre observé présentait, avec beaucoup d'éclat, les lignes caractéristiques de l'argon, et la partie capillaire s'illuminait en bleu vif par le passage de la décharge condensée, donnant alors le deuxième spectre de l'argon. Ce sont là les caractères de l'argon sensiblement pur.

Dans une deuxième expérience, le gaz extrait du tube à magnésium a été purifié simplement en le faisant passer sur de l'oxyde de cuivre préalablement chauffé dans le vide, puis sur de la potasse. Un tube Plücker, rempli avec le gaz, s'est montré identique au précédent.

Les résultats obtenus avec l'argon purifié par l'un ou l'autre de ces procédés ont été identiques au point de vue de la formation et des propriétés de l'hydrate.

L'azote et l'oxygène, et par suite l'air, se combinent également avec l'eau dans les mêmes conditions que l'argon, mais sous des pressions notablement plus élevées.

P. ADAM.

Chaleur spécifique du soufre à l'état de viscosité ; J. DUSSY (*C. R.*, t. 123, p. 305). — Il résulte de ces recherches que la chaleur spécifique du soufre visqueux est notablement supérieure à la valeur qu'elle présente à l'état liquide.

Températures.	160-201°	160-232°8	160-264°	201-232°8	232°8-264°
Chaleur spécifique moy..	0,279	0,300	0,300	0,331	0,324

Soufre vitreux. — Trempé à des températures comprises dans un intervalle restreint, limité à 157° et à 175°, le soufre se solidifie très rapidement, en prenant un aspect vitreux caractéristique qui ne paraît pas avoir encore été signalé. Ainsi le soufre coulé à 165° environ se solidifie en filaments à coupure nettement vitreuse ; une masse de soufre à 220°, plongée d'un coup dans l'eau froide, puis abandonnée à elle-même, sans que l'on écarte le soufre, présente, après la solidification, une couche extérieure de soufre mou, puis une couche vitreuse, et enfin une couche de soufre prisma-

tique. Aux températures immédiatement supérieures à celle pour laquelle se produit le changement d'état qui le rend visqueux, le soufre prend donc, par la trempe, l'état vitreux. On rapproche habituellement le soufre mou du sélénium vitreux; l'existence du soufre vitreux légitime d'une manière plus complète ce rapprochement.

P. ADAM.

Sur de nouveaux composés triméthyléniques; Louis HENRY (*C. R.*, t. 123, p. 311). — 1° *Chloroiodure de triméthylène* $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-CHI}$. — Ce corps est le résultat de l'action du chlorobromure de triméthylène sur l'iodure de sodium, dans l'alcool méthylique (1 mol. seulement).

C'est un liquide incolore, brunissant à la lumière à la façon des éthers iodhydriques, d'une odeur piquante; d'une densité, à 20°, égale à 1,904.

Dans un mélange de neige carbonique et d'éther, il se congèle en une masse cristalline et fond à $-69^{\circ},5$.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,98; la densité calculée est de 7,06.

Il bout, sous pression ordinaire, à $170\text{-}172^{\circ}$.

On peut remarquer que le point d'ébullition de ce composé mixte est la moyenne entre les points d'ébullition des composés simples correspondants

	Ebullition.	Moyenne.
$\text{C}^3\text{H}^6\text{Cl}^2$	120°	} 172°
$\text{C}^3\text{H}^6\text{I}^2$	224	

2° *Nitrochlorure de triméthylène* $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2(\text{AzO}^2)$. — Il résulte de l'action du chloroiodure précédent sur l'azotite d'argent (1 mol.). L'iode est seul atteint, la réaction est assez nette et le rendement avantageux, alors que l'on extrait le produit de la masse brute, sous pression raréfiée, au bain d'huile.

Ce corps constitue un liquide incolore, mobile, d'une faible odeur éthérée, d'une saveur piquante.

Sa densité à 20° est égale à 1,267.

Il est incongelable dans le mélange de neige carbonique et d'éther.

Sous la pression ordinaire, il bout à 197° , en subissant une légère décomposition. Il bout à $115\text{-}116^{\circ}$ sous la pression de 40 millimètres.

Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,13; la densité calculée est 4,26.

P. ADAM.

Caractères analytiques des combinaisons du tungstène ; E. DEFACQZ (*C. R.*, t. 123, p. 308). — On sait que toutes les combinaisons du tungstène peuvent être transformées soit en acide tungstique, soit en un tungstate alcalin ; on sait aussi qu'on peut obtenir un tungstate alcalin, en fondant avec un carbonate alcalin les tungstates métalliques solubles ou insolubles. Les tungstates alcalins que l'on obtient ainsi sont en assez grand nombre ; certains d'entre eux éprouvent diverses transformations, quand on les dissout dans l'eau et lorsqu'on soumet ces solutions à une longue ébullition.

Les réactifs donnent, dans les solutions des différentes variétés de tungstates, des précipités dont les caractères physiques et la composition dépendent non seulement de la variété du tungstate, mais aussi des conditions de température et de dilution dans lesquelles la précipitation a été effectuée ; il existe cependant un caractère, général à toutes les différentes variétés de tungstates, propres à reconnaître la présence de l'acide tungstique : c'est la coloration bleue que l'on obtient en ajoutant à une dissolution étendue d'un tungstate alcalin un fragment de zinc ou d'aluminium, et quelques gouttes, soit d'acide chlorhydrique, soit d'acide sulfurique, soit d'acide phosphorique. Cette réaction n'est pas extrêmement sensible.

M. Lucien Lévy avait indiqué des colorations dues à l'action de l'acide titanique sur quelques solutions sulfuriques de phénols ou d'alcaloïdes. L'acide tungstique donne des réactions analogues.

La combinaison du tungstène est d'abord transformée en acide tungstique (dans la plupart des cas on peut prendre la matière à analyser sèche) ; on traite alors cet acide par quatre ou cinq fois son poids de bisulfate de potasse et quelques gouttes d'acide sulfurique ; on chauffe doucement ; dans ces conditions l'acide tungstique se dissout ; on ajoute alors assez d'acide sulfurique pour que le contenu de la capsule ne se prenne pas en masse par le refroidissement ; on prend une goutte de cette solution sulfurique et l'on y ajoute une goutte du réactif s'il est liquide, ou quelques parcelles s'il est solide ; on triture pendant quelques instants avec l'extrémité d'un agitateur et l'on obtient des colorations quelquefois d'une extrême intensité.

On a essayé comme réactifs de nombreux corps organiques. Ce sont les phénols et les alcaloïdes qui ont donné les meilleurs résultats.

En opérant sur une goutte de la solution sulfurique, comme il a été dit plus haut, on obtient avec :

Coloration.

Le phénol.....	Rouge de Saturne extrêmement intense.
Crésol (para).....	Rouge brun intense.
Thymol.....	Rouge vermillon.
Hydroquinone.....	Violet améthyste excessivement intense.
Résorcine.....	Rouge brun.
Pyrocatechine.....	Violet noir, quelquefois paraît noir.
Pyrogallol.....	Rouge noir.
Naphtol α	Bleu violacé.
Naphtol β	Bleu violacé.
Acide salicylique.....	Rouge de Saturne très intense.
Acide oxybenzoïque (méta)..<	Rouge de Saturne peu intense.
Acide oxybenzoïque (para)..<	Rien.
Quinine.....	} Jaune peu intense.
Cinchonine.....	
Morphine.....	Violet améthyste, puis brune.
Codeïne.....	D'abord rose, puis violette.
Conicine.....	Rose intense.
Solanine.....	Gomme-gutte.
Vératrine.....	Terre de Sienne intense, puis rouge brun ; avec une trace d'eau coloration brune.
Aconitine.....	Jaune brun.
Narcéine....	Vert jaunâtre, puis vert mousse.
Picrotoxine.....	Rouge orange très intense. .

En général, ces colorations sont détruites par l'eau.

La strychnine, la brucine, la nicotine, l'atropine, la cantharidine, la caféine, la santonine, la pilocarpine, l'ergotinine, l'hyosciamine ne donnent aucune coloration.

Parmi ces réactions, les plus sensibles sont celles données par le phénol et l'hydroquinone qui décèlent la présence de 1/400^e à 1/500^e de milligramme d'acide tungstique.

P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

Industrie de la distillation, par **M. P. GUICHARD**. — 1 vol. de l'*Encyclopédie de chimie industrielle*, chez J.-B. Baillière et fils, Paris.

Ce volume forme le troisième d'une série dans laquelle l'auteur a étudié successivement la chimie de la distillerie, c'est-à-dire les matières premières et les produits de fabrication, et la microbiologie de la distillerie, c'est-à-dire les ferments et les fermentations. Se basant sur les notions développées antérieurement, M. Guichard décrit successivement les diverses phases de la fabrication de l'alcool.

Dans une première partie, après avoir exposé les procédés de fabrication du malt, il indique le mode de saccharification par le malt des diverses matières amylacées, et passe en revue les macérateurs et les cuiseurs employés dans la distillerie. Un chapitre est également consacré à la saccharification par les acides.

L'auteur étudie ensuite la fermentation, aussi bien des moûts de grains, que des topinambours, des betteraves et des mélasses. Il examine dans la troisième partie de son livre la fabrication de la levure et des levains; puis il étudie la distillation et la rectification et termine en exposant les divers emplois de la levure, de l'alcool, et des résidus de fabrication.

On trouvera dans cet ouvrage un grand nombre de renseignements utiles, présentés souvent sous la forme de tableaux de chiffres. L'auteur a eu l'heureuse idée de terminer son livre par un dictionnaire français-allemand-anglais des termes techniques employés en distillerie.

A. FERNBACH.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 11 DÉCEMBRE 1896.

Présidence de M. BÉCHAMP, vice-président.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. LUCAS, 13, rue de Paris, à Saint-Brice.

Est proposé pour être membre résident :

M. GORGES, chimiste au laboratoire municipal, présenté par MM. BASTIEN et BÉHAL.

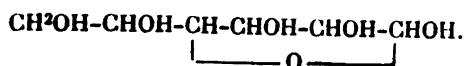
Est proposé pour être membre non résident :

M. E. VINCENT, professeur à la Faculté de médecine de Dijon, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL.

M. L. SIMON expose l'état de la question de la constitution des glucoses et propose, après d'autres auteurs, de les représenter à la fois par la formule aldéhydique



et par la formule oxydique de Tollens



Les isomères α et γ de Tanret correspondraient à la formule oxydique, la formule aldéhydique correspondrait à la modification β à pouvoir rotatoire constant.

M. ENGEL a isolé et analysé le composé que l'on obtient en solution en dissolvant l'acide métastannique dans l'acide chlorhydrique, composé que les auteurs ont considéré comme un tétrachlorure et auquel ils ont donné le nom de chlorure stannique β . M. Engel établit que ce composé est du chlorure de métastannyle, qu'il répond à la formule $\text{Sn}^{\text{O}}\text{O}^{\text{O}}\text{Cl}^{\text{O}} \cdot 2\text{H}^{\text{O}}\text{O}$ et en décrit les principales réactions analytiques.

M. URBAIN présente à la Société de l'acétylacétonate d'uranyle, ainsi que des acétylacétonates des terres de la série du Didyme. La faible solubilité de ces dérivés métalliques dans les dissolvants les plus usités pour les mesures cryoscopiques ne lui a pas permis de déterminer avec une exactitude suffisante le poids moléculaire de ces corps et par suite l'atomicité des métaux correspondants. Il se propose, dans une prochaine note, d'exposer toute une série de mesures sur ce sujet. La facilité avec laquelle s'obtient le dérivé du thorium et la différence profonde qui existe entre ce corps et ceux qui appartiennent aux séries uraniques, didymiques et yttriques permettant d'obtenir aisément du thorium pur, l'auteur a cherché si le fractionnement dans différents dissolvants organiques des acétylacétonates précédents ne permettrait pas de scinder ces mélanges complexes en termes à poids atomiques constants ; les premières recherches qu'il a faites dans cette voie l'autorisent à considérer l'acétylacétone comme un réactif permettant de fractionner ces terres aisément.

M. ROSENSTIEHL envoie une note *Sur le prétendu tétrachlorhydrate de leucaniline*, de M. Miolati.

Il fait observer que l'auteur, en communiquant les analyses d'un chlorhydrate de leucaniline, a omis de mettre en regard du résultat de l'expérience les chiffres donnés par le calcul pour la teneur en chlore que devrait avoir le tétrachlorhydrate, s'il pouvait se former.

Le calcul indique 32,64 0/0 de chlore, tandis que l'auteur ne trouve que 28,30 0/0 ; la différence de 4,34 unités constitue un écart beaucoup trop grand pour qu'on soit en droit de conclure à l'existence d'un tétrachlorhydrate.

La Société a reçu :

The journal of the college of science : Imperial university, Tokio (Japon) ;

The journal of physical chemistry, octobre 1896 ;

Le fascicule 14 du tome 2 du *Dictionnaire de chimie industrielle* de MM. Villon et P. Guichard ;

Le Précis d'analyse qualitative et quantitative, en deux volumes, de M. E. Fink ;

Le Traité élémentaire de chimie, en deux volumes : *Chimie minérale et Chimie organique*, de MM. A. Haller et Th. Muller.

Souscription pour les feuilles supplémentaires.

M. Ph. de Clermont..... 1 feuille.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 17. — Remarques à propos d'une note relative à l'oxydation du sulfure de sodium par l'électrolyse ; par M. SCHEURER-KESTNER.

Le Bulletin de la Société chimique rend compte (1806 p. 1750) d'un travail publié par M. W. Durkee, dans l'*American chemical Journal* sur l'oxydation par l'électrolyse du sulfure et du sulphydrate de sodium.

L'auteur, ayant constaté que l'oxydation faite dans ces conditions, transforme les composés sulfurés en sulfate et non en hyposulfite comme c'est le cas dans l'oxydation par l'air ou par l'oxygène gazeux, ajoute que, d'après ses observations, les composés sulfurés, avant d'arriver à leur degré complet d'oxydation, ont traversé l'hyposulfite.

L'oxydation du sulfure de sodium par l'électrolyse a été brevetée en France par M. Merle en 1875, comme je le rappelle dans un travail qui a figuré dans le *Bulletin de la Société chimique* de 1881 (p. 46).

J'ai moi-même, en 1881, procédé à des expériences du même genre, rapportées dans cette note et constaté que la transformation du sulfure de sodium en dissolution, par l'électrolyse, a lieu, directement en sulfate, tandis que l'oxydation par l'air s'arrête à l'hyposulfite.

Ces faits sont donc acquis depuis longtemps. M. Durkee a observé que pendant l'électrolyse, on peut constater une précipi-

tation de soufre et la présence de l'hyposulfite. Or, dans mes expériences de 1881, jamais, à aucun moment de l'opération, il ne s'est produit ni dépôt de soufre apparent ni hyposulfite. Je n'entends parler que du sulfure de sodium et non du sulfhydrate sur lequel mes expériences n'ont pas porté.

Une observation, relatée dans ma note de 1881, donne à penser que l'oxydation du sulfure de sodium en sulfate, par l'électrolyse se fait directement et sans passer par un produit d'oxydation intermédiaire comme l'hyposulfite.

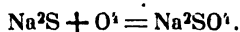
Voici, en effet, ce qu'on lit dans cette note :

« Il y a eu, pendant ces opérations, un dégagement d'oxygène qui s'est échappé en pure perte et qui n'a pu être évité ».

« Nous avons fait une remarque importante, c'est que le temps nécessaire à l'oxydation par l'électrolyse est le même pour les liquides renfermant la même quantité de soufre, soit à l'état de sulfure de sodium, soit à l'état d'hyposulfite ».

Cette observation semble démontrer que l'oxydation intermédiaire à l'état d'hyposulfite est inadmissible, puisque, en présence d'un courant dont l'énergie est excessive et donne lieu à un dégagement d'oxygène, il faut le même temps pour transformer le soufre du sulfure de sodium et la même quantité de soufre de l'hyposulfite en sulfate de sodium.

La réaction est donc simplement celle-ci :



N° 18. — Action du permanganate de potasse sur les alcools polyatomiques et leurs dérivés; par M. L. PERDRIX.

Beaucoup de chimistes, et en particulier Margueritte, Pelouze, Bussy, Hempel (1), Péan de Saint-Gilles (2), M. Berthelot (3), ont étudié l'action du permanganate de potasse sur les substances minérales ou organiques. Il résulte de leurs travaux que le mode d'oxydation varie suivant les conditions expérimentales : par exemple, certains corps, tels que les acides gras, inattaquables en solution acide, sont au contraire oxydés quand la réaction devient alcaline.

Les expériences que je vais exposer ont été effectuées à l'aide

(1) HEMPEL, Sur l'emploi de l'acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées (*Thèse présentée à Lausanne*, 1853).

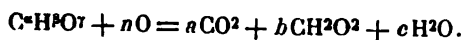
(2) PÉAN DE SAINT-GILLES, Recherches sur les propriétés oxydantes du permanganate de potasse (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 55, p. 374; 1859).

(3) BERTHELOT, *Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 15, p. 343 à 413; 1858.

de liqueurs renfermant une forte proportion d'acide sulfurique, et à la température de l'ébullition. La comparaison des résultats qu'elles ont fournis conduit à des relations générales entre les *fonctions* des corps (acide, alcool primaire ou secondaire, etc.) et leur *mode d'oxydation*; de telle sorte que, la constitution d'une substance étant connue, on peut à l'avance déduire la formule suivant laquelle elle se décompose; et qu'inversement, en étudiant ainsi son oxydation, et connaissant différentes fonctions du corps, on peut définir l'une d'entre elles supposée inconnue.

Mode opératoire. — D'une façon générale, pour connaître une équation d'oxydation, il faut en déterminer *tous* les termes en qualité et en quantité; sans quoi, on pourrait laisser échapper une substance produite, et établir entre les autres une équation incomplète.

Pour les alcools polyatomiques et leurs dérivés, l'expérience montre que la réaction en milieu acide est de la forme :



J'établis que cette réaction représente exactement le phénomène et le représente *tout entier*, en déterminant par l'expérience *n*, *a* et *b*, c'est-à-dire : 1° le nombre d'atomes d'oxygène nécessaire pour oxyder une molécule de la substance; 2° le nombre de molécules d'anhydride carbonique et d'acide formique résultant de l'expérience.

Procédé expérimental. — Un ballon, contenant un poids connu de la substance à oxyder, est relié, par l'intermédiaire d'un appareil à reflux, à des tubes à ponce sulfurique, destinés à dessécher les gaz dégagés, et à des tubes à potasse, qui permettent de recueillir l'anhydride carbonique produit. La liqueur de permanganate, dosée par l'acide oxalique titré, est introduite dans le ballon par un entonnoir à robinet, jusqu'au moment où la coloration rose persiste nettement pendant quelques minutes à l'ébullition (1).

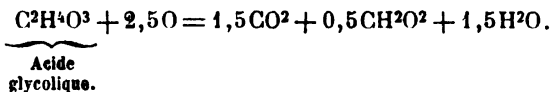
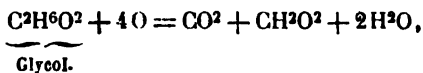
Le coefficient *n* est déduit du volume de permanganate employé; le poids d'anhydride carbonique recueilli permet de calculer directement *a*. La nature de l'acide formé et sa proportion *b* sont déterminées par la méthode de dosage des acides gras volatils due à M. Duclaux (2).

(1) Pour la description complète du mode opératoire et la détermination expérimentale des coefficients *n*, *a* et *b*, consulter le mémoire détaillé qui sera prochainement inséré dans les *Annales de la Faculté des sciences de Marseille*.

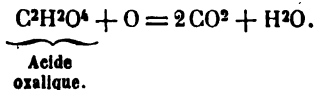
(2) DUCLAUX, Sur les forces élastiques des vapeurs émises par les mélanges de deux liquides (*Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 14, 1878); Sur un nouveau moyen d'éprouver la pureté des corps volatils (*ibid.*, 6^e série, t. 8, p. 542).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

I. *Série du glycol.* — L'étude de l'oxydation du glycol et de l'acide glycolique conduit aux formules suivantes :



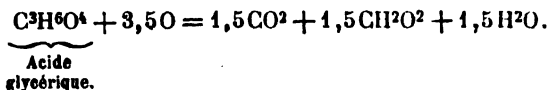
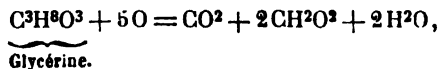
Rapprochons de ces relations celle qui correspond à l'acide oxalique :



On voit qu'il y a progression régulièrement croissante en anhydride carbonique, décroissante en acide formique, eau et oxygène. Ce résultat se conçoit *à priori*. Mais, ces formules montrent de plus que l'acide glycolique, intermédiaire entre le glycol et l'acide oxalique subit un mode d'oxydation exactement moyen.

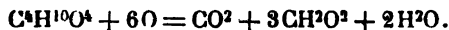
Il ne m'a pas été possible d'étudier de la même façon l'action du permanganate sur les aldéhydes correspondant au glycol. L'aldéhyde glycolique $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$, obtenu par M. Fischer, n'a, pour ainsi dire, pas été isolé : son existence a plutôt été manifestée par le résultat de sa polymérisation et sa transformation en tétrose. Quant au glyoxal, $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^2$, c'est un corps tellement réducteur qu'aussitôt mis en présence de l'acide sulfurique même étendu, il le décompose en donnant un dépôt de soufre avec dégagement d'anhydride sulfureux. Mais, des analogies avec l'aldéhyde éthylique et ses homologues, on peut conclure que les aldéhydes se comportent comme les acides correspondants, en fixant en plus un atome d'oxygène. Nous confirmerons plus loin ce résultat, en comparant l'oxydation du glucose à celle de l'acide mannitique.

II. *Série de la glycérine.* — Pour la glycérine et l'acide glycérique, j'ai trouvé :



La comparaison entre les formules précédentes et celles que j'ai obtenues plus haut montre qu'au point de vue de l'oxydation comme au point de vue de la constitution, l'acide glycérique diffère de l'acide glycolique, comme la glycérine du glycol. Ces relations seront généralisées plus tard, à l'aide des résultats fournis par l'érythrite, la mannite, les sucres, etc.

III. *Série de l'érythrite.* — L'érythrite s'oxyde d'après la formule suivante :



Nous savons de plus, par les expériences de Péan de Saint-Gilles, que j'ai d'ailleurs vérifiées directement, que les acides tartrique et malique s'oxydent ainsi :



Acide
tartrique.



Acide
malique.

Remarquons maintenant que l'acide succinique dérive de l'acide malique, comme celui-ci de l'acide tartrique. On pouvait donc penser qu'il devait s'oxyder de la même façon que les deux autres, c'est-à-dire suivant l'équation :



Mais, quand on fait l'expérience, on constate qu'il n'en est rien : l'acide succinique n'est pas attaqué en liqueur acide par le permanganate.

Cette stabilité explique bien celle que Péan de Saint-Gilles a constatée pour l'asparagine et que j'ai vérifiée également. J'ai reconnu, en effet, que les acides amidés sont stables, quand ceux dont ils dérivent le sont : que le glycolle, par exemple, n'est pas plus attaqué que l'acide acétique. Il en est de même de l'urée. On comprend donc, par analogie, que l'asparagine partage cette propriété avec l'acide succinique.

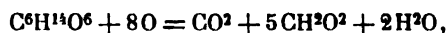
J'ai recherché si des acides voisins de l'acide succinique se comporteraient comme lui ; et j'ai étudié à ce point de vue les acides fumarique et maléique. Ceux-ci sont, au contraire, très facilement oxydés suivant la formule :



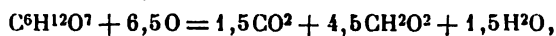
Rien ne distingue ces deux acides au point de vue de l'oxydation par le permanganate.

En résumé, l'acide succinique présente une résistance spéciale, dont nous chercherons plus loin la cause dans sa constitution même.

IV. *Série de la mannite.* — La mannite et les acides correspondants sont oxydés de la manière suivante :



Mannite.



Acide
mannitique.



Acide
saccharique.

Quant au glucose que l'on peut considérer comme l'aldéhyde de la mannite, il donne l'équation :



Glucose.

Si nous comparons les deux formules correspondant à l'acide mannitique et au glucose, nous retrouvons le résultat précédemment indiqué : que les aldéhydes s'oxydent comme les acides correspondants, en fixant un atome d'oxygène en plus.

Le lévulose, si rapproché du glucose par une foule de propriétés, en diffère cependant par sa double fonction alcool primaire et sa constitution acétonique. Son mode d'oxydation est le suivant :



Lévulose.

J'arrive maintenant aux sucres plus compliqués et en particulier aux saccharoses. Le sucre de canne a donné l'équation suivante :



Saccharose.

Il s'oxyde donc comme une molécule de dextrose et une de lévulose, résultat qui se comprend, puisque, par l'action des acides, il se dédouble en ces deux sucres.

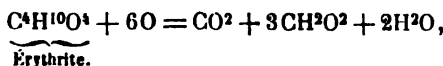
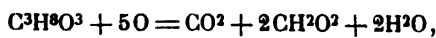
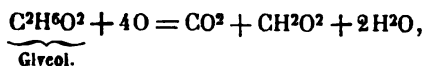
J'ai constaté de même, et pour une raison semblable, que l'inuline se comporte comme le lévulose ; que le maltose, l'amidon, la

fécule, la dextrine, ont une formule d'oxydation identique à celle du glucose. Il en est de même de la cellulose, bien que l'attaque en soit toujours lente et incomplète.

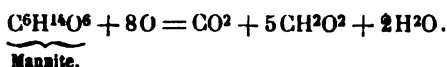
Le permanganate de potasse donne encore la même équation avec les gommes : cela se comprend aisément, ces substances étant transformées, comme la dextrine, en acide mucique, par oxydation en présence de l'acide azotique. D'autre part, l'acide mucique lui-même, isomère de l'acide saccharique, est oxydé par le permanganate de la même façon que lui.

Relations générales entre les fonctions et les modes d'oxydation.

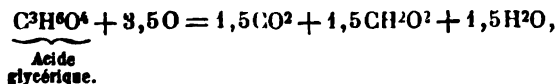
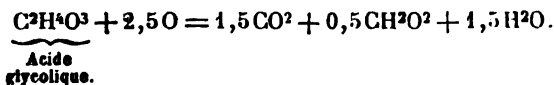
Pour la série des alcools polyatomiques, nous avons trouvé :



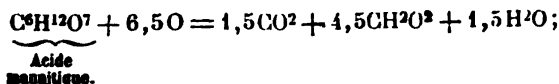
.....



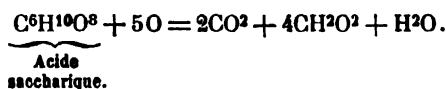
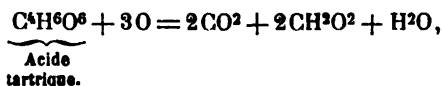
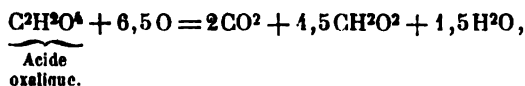
On voit que, l'anhydride carbonique restant en proportions équivalentes, à mesure que s'introduit dans la molécule une fois de plus le groupement fonctionnel alcool secondaire (CHOH), la décomposition nécessite un atome d'oxygène en plus et donne naissance à une molécule nouvelle d'acide formique CH^2O^2 . On arriverait à un résultat du même ordre, en rapprochant de même les formules qui correspondent d'une part aux acides glycolique, glycérique, mannitique ; et d'autre part, aux acides oxalique, tartrique et saccharique. Elles sont en effet :



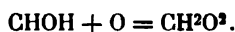
.....



De même :



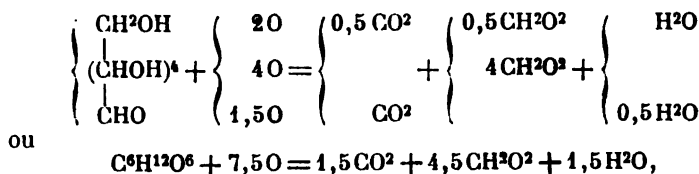
On peut représenter tous ces faits par une hypothèse très simple, en supposant, par exemple, que l'oxydation de la fonction alcool secondaire se produit suivant le symbole :



En comparant de même les formules obtenues pour les corps présentant d'autres fonctions communes, on trouve que les groupements fonctionnels s'oxydent de la façon suivante :

Alcool primaire.....	$\text{CH}^2\text{OH} + 2\text{O} = 0,5\text{CO}^2 + 0,5\text{CH}^2\text{O}^2 + \text{H}^2\text{O}$
Alcool secondaire.....	$\text{CHOH} + \text{O} = \text{CH}^2\text{O}^2$
Acide.....	$\text{COOH} + 0,5\text{O} = \text{CO}^2 + 0,5\text{H}^2\text{O}$
Aldéhyde.....	$\text{CHO} + 1,5\text{O} = \text{CO}^2 + 0,5\text{H}^2\text{O}$
Acétone.....	$\text{CO} + \text{O} = \text{CO}^2$
Carbure.....	$\text{CH}^2 + 2\text{O} = \text{CH}^2\text{O}^2$

Ces réactions générales étant admises, on peut, connaissant la constitution d'un corps, déterminer d'après elles son mode d'oxydation. Par exemple, pour le glucose, on aurait :



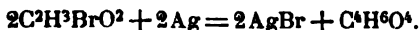
formule identique à celle que donne l'expérience.

Toutefois, les équations que l'on obtient ainsi doivent toujours passer au contrôle des faits; nous savons déjà qu'il existe des substances n'obéissant pas à cette règle (l'acide succinique par exemple). Ce sont ces exceptions dont je vais m'occuper maintenant.

*Oxydation de substances particulières qui n'obéissent pas
à la loi précédente.*

Les exceptions dont il s'agit portent toutes sur des corps renfermant dans leur constitution des restes de carbure (CH^3 ou CH^2), comme c'est le cas pour les alcools polyatomiques. De même que l'alcool éthylique se transforme en aldéhyde et acide acétique, le méthyle CH^3 restant uni au groupement oxydé; de même l'oxydation des propylglycols et des acides lactiques donne naissance à de l'aldéhyde et à de l'acide acétique, ou bien de l'acide formique.

Cette résistance spéciale du groupement carbure permet d'expliquer la grande stabilité de l'acide succinique en présence du permanganate acide. Ce corps peut être considéré comme résultant de l'union de deux molécules d'acide acétique, chacune ayant perdu dans son groupement carbure (CH^3) un atome d'hydrogène. Nœdelcke (1), en effet, a obtenu de l'acide succinique par synthèse, en faisant agir l'éther monochloracétique sur l'éther acétique monosodé, et saponifiant ensuite par la soude bouillante le produit formé. Steiner (2) a fait également la synthèse de l'acide succinique, en chauffant à 130° de l'acide monobromacétique avec de l'argent en poudre :



La stabilité de l'acide succinique s'explique, si l'on admet l'hypothèse que les deux molécules d'acide acétique s'unissant conservent, dans le composé qu'elles forment, leur résistance spéciale au permanganate acide.

Nouveau procédé d'analyse quantitative des alcools polyatomiques.

De tout ce qui précède résulte le fait suivant : c'est qu'il est possible, dans une solution aqueuse d'un alcool polyatomique (glycérine, érythrite, mannite), de déterminer, par une liqueur titrée de permanganate, la proportion de cette substance contenue dans l'unité de volume du liquide. Quand on opère avec soin, l'erreur relative ne dépasse pas $1/200$. Cette méthode, bien employée, a de plus l'avantage de pouvoir se contrôler elle-même; elle permet en effet de faire la détermination de deux manières différentes, par le volume de permanganate employé, et par la quantité d'acide formique produite.

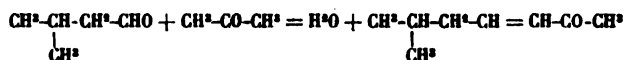
(1) NÖDELCKE, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 149, p. 224.

(2) STEINER, *D. ch. G.*, t. 7, p. 184.

Je n'ai pas jusqu'à présent cherché d'application de ce procédé, le travail actuel ayant surtout pour but l'étude théorique de l'oxydation dans les conditions spécifiées. Il y a lieu cependant d'espérer que cette méthode, convenablement adaptée aux circonstances, pourra devenir plus tard d'une utilité pratique.

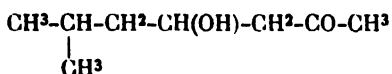
N° 19. — Sur la préparation d'une méthylhepténone synthétique; par M. Georges LESER.

MM. Barbier et Bouveault ont obtenu (1) par la condensation de l'aldéhyde isovalérique avec l'acétone, comme produit principal de la réaction, une méthylhepténone, résultant de la condensation la plus simple :

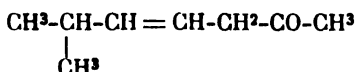


c'est la méthyle-2-heptène-4-one-6.

On conçoit toutefois une autre séparation d'eau par la formation intermédiaire d'un dérivé aldolique de la forme :



qui, par perte d'eau, pourrait donner la méthyle-2-heptène-3-one-6



L'étude de la semi-carbazone conduit, en effet, à deux points de fusion : le premier vers 100°, le deuxième vers 115°. Mais on sait, par les travaux de M. Wallach (2), qu'une seule et même cétone peut donner deux semi-carbazones à points de fusion différents. On ne saurait donc conclure de cette constatation que les deux méthylhepténones se sont formées dans la réaction.

Quoi qu'il en soit de la formation simultanée des deux cétones, qui ne diffèrent que par la position d'une liaison éthylénique, MM. Tiemann et Krüger ont repris le travail de MM. Barbier et Bouveault et n'ont pas pu réussir à isoler de produit à point d'ébullition fixe (3).

(1) *Comptes rendus*, t. 118, p. 198.

(2) *Berichte*, t. 28, p. 1955.

(3) *Berichte*, t. 28, p. 2115.

« Il nous a été impossible, disent ces chimistes, de retirer de la fraction 160-180° de la méthylhepténone pure. L'odeur, l'indice de réfraction, les chiffres d'analyses, indiquaient bien la présence d'une méthylhepténone, mais les points d'ébullition et les chiffres étaient trop instables pour qu'il fût possible de prendre une fraction quelconque pour homogène. »

Ayant eu l'occasion de préparer d'assez grandes quantités de méthylhepténone, je crois devoir publier mes résultats qui prouvent, à l'évidence, que ce produit se fait avec la plus grande facilité.

Dans un appareil à agitation mécanique, j'introduis :

Aldéhyde isovalérique.....	1 kilogr.
Acétone.....	1 —
Soude à 10 0/0.....	1 —
Eau.....	3 —

L'agitation est maintenue pendant douze heures environ. Au bout de ce temps, on décante le liquide surnageant, on le soumet aussitôt à la distillation fractionnée sans aucun séchage préalable.

Avec un appareil Le Bel-Henninger à cinq boules, on obtient à la troisième rectification les fractions suivantes :

Avant 95°.....	125 grammes
De 95 à 160°.....	85 —
160 à 170°.....	27 —
170 à 175°.....	20 —
175 à 178°.....	740 —
178 à 180°.....	15 —
Résidu à 180°.....	105 —

La portion 175-178°, rectifiée une dernière fois, fournit 700 gr. de produit bouillant de 176-178°, qui donne à l'analyse les résultats suivants :

Matière.....	gr
CO ²	0,1750
H ² O.....	0,4881
	0,1828

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁴ O.
C.....	76.06	76.19
H.....	11.60	11.11

La méthylhepténone constitue un liquide d'odeur très prononcée,

rappelant celle de l'acétate d'amyle. Son point d'ébullition, corrigé, est à 180°.

MM. Tiemann et Krüger ont trouvé que le produit principal de la réaction était le divaléral, bouillant à 190°. En se reportant aux poids que j'ai donnés des différentes fractions, on verra que cette assertion est absolument controuvée, puisque le résidu total à 180° n'est que de 105 grammes pour 1 kilogramme d'aldéhyde mise en œuvre.

En résumé, par la condensation de l'aldéhyde isovalérique avec l'acétone, on obtient avec la plus grande facilité la méthylhepténone.

(Travail fait au laboratoire de la Société des produits chimiques de Fontaine-sur-Saône.)

N° 20. — Hexaméthylène-amine : sels et hydrate. Thermo-chimie ; par M. Marcel DELÉPINE.

Il m'a semblé qu'il pouvait y avoir quelque intérêt à préciser par les méthodes calorimétriques l'intensité de la fonction basique de l'hexaméthylène-amine. J'ai étudié, à cet effet, la chaleur de la saturation de cette base par les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique et acétique et la chaleur de dissolution du chlorhydrate, des trois sulfates et des deux nitrates connus.

Chaleur de saturation. — On a opéré suivant les méthodes habituelles, avec 1 molécule (= 2 lit.) de base et l'acide de concentration équivalente. Les résultats sont les suivants, lorsqu'à $C^6H^{12}Az^4$ on ajoute successivement :

$\frac{1}{2}HCl$	Cal 1,13	$\frac{1}{2}AzO^3H$	Cal 1,15
HCl.....	2,13	AzO^3H	2,19
$2HCl$	2,32	$2AzO^3H$	2,37
$\frac{1}{4}SO^4H^2$	2,11	$\frac{1}{2}C^2H^4O^2$	0,53
$\frac{1}{2}SO^4H^2$	4,10	$C^2H^4O^2$	0,81
SO^4H^2	3,51	$2C^2H^4O^2$	1,06

Ce tableau montre que l'addition du deuxième demi-équivalent d'acide nécessaire pour former le sel à un équivalent d'acide dégage moins de chaleur que le premier. On en conclut, inversement, que l'addition d'un équivalent de base à un équivalent de sel neutre dans l'état dissous, dégagerait :

Pour le chlorhydrate.....	$2 \times 1,13 - 2,13 = 0,13$
le nitrate.....	$2 \times 1,15 - 2,19 = 0,11$
le sulfate.....	$2 \times 2,11 - 4,10 = 0,12$
l'acétate.....	$2 \times 0,53 - 0,81 = 0,25$

D'un autre côté, l'addition du deuxième équivalent d'acide pour la formation du sel biacide dégagerait :

Pour le chlorhydrate.....	+0,19
le nitrate.....	+0,18
le sulfate.....	—0,59
l'acétate.....	+0,25

Cet ensemble permet de conclure à l'existence d'un sel neutre dissous, légèrement dissocié ; l'addition d'un excès de base, ou, ce qui a été l'expérience réelle, la saturation de la base par une quantité d'acide insuffisante, montre un léger excès thermique ; de même, l'addition d'une nouvelle dose d'acide produit le même effet, mais plus intense, ce qui répond, soit à la dissociation du sel neutre, diminuée par la présence d'un excès d'acide, soit à la formation d'un sel acide, lequel pourrait d'ailleurs répondre à une seconde fonction basique plus faible que la première.

Pour l'acétate, les deux effets sont égaux, et leur plus grande valeur indique une plus grande dissociation : je n'ai pas pu préparer d'acétate neutre, conformément d'ailleurs à ce qui arrive avec les alcalis faibles, tels que l'aniline (1).

Le sulfate présente, comme les sulfates acides minéraux, l'abaissement thermique habituel, mais cet abaissement est moindre, ce qui concorde avec les idées ci-dessus.

Dans ces expériences, on ne peut pas pousser plus loin l'addition d'acide, car déjà le deuxième équivalent produit une légère décomposition de la base avec formation de sel ammoniacal et régénération d'aldéhyde formique, comme l'indique le réactif de Nessler.

Il est inutile d'ajouter que l'addition d'un alcali fort, potasse ou soude, dans les solutions ci-dessus, restitue intégralement la différence des chaleurs de saturation des bases.

Chaleur de dissolution des sels.—Bouttlerow a indiqué le chlorhydrate $C^6H^{12}Az^4.HCl$ (2); Tollens, le dinitrate $C^6H^{12}Az^4.2AzOH^3$ (3); MM. Brochet et Cambier, le nitrate $C^6H^{12}Az^4.AzO^3H$, les sulfates $C^6H^{12}Az^4.SO^4H^2$ et $C^6H^{12}Az^4.\frac{1}{2}SO^4H^2$ (4).

J'avais préparé le sulfate $C^6H^{12}Az^4.SO^4H^2.H^2O$ que ces derniers n'ont pas obtenu ; j'ai réussi à l'obtenir de nouveau avec ses caractères : fusion vers 108° , bouillonnement à 135° ; l'analyse a

(1) BERTHELOT, *Ann. chim. phys.*, t. 24, 6^e série, p. 355; 1890.

(2) *Annalen*, t. 115, p. 332; 1860.

(3) *D. ch. G.*, t. 24, p. 895; *Bull.*, t. 8, p. 96.

(4) *Bull.*, t. 13, p. 392; 1895.

donné Az : 21,53 0/0 ; SO^4H^2 : 38,15 0/0, au lieu de Az : 21,87 0/0 et SO^4H^2 : 38,28 0/0. Il ne change pas de poids, même vers 135° (1).

Dans les mêmes conditions, le sulfate $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\text{SO}^4\text{H}^2$ ne fond pas encore à 135°. Comme preuve de l'existence de ce sulfate, on peut mettre en avant, outre les analyses, sa chaleur de dissolution essentiellement différente.

J'ai pu re préparer tous ces sels avec leur acidité exacte ; je ne rapporte pas ici les analyses très concordantes que j'ai effectuées. Les chaleurs de dissolution sont les suivantes :

$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\text{HCl}$	$-\frac{1}{2}(3,89 + 3,98) \dots\dots\dots$	$-\overset{\text{Cal}}{3,94}$
" AzO^3H	$-\frac{1}{2}(5,55 + 5,45) \dots\dots\dots$	$-5,50$
" $2\text{AzO}^3\text{H}$	$-\frac{1}{2}(14,14 + 14,37) \dots\dots\dots$	$-14,26$
" $\frac{1}{2}\text{SO}^4\text{H}^2$	$+\frac{1}{2}(0,90 + 0,92) \dots\dots\dots$	$+0,91$
" SO^4H^2	$-\frac{1}{2}(1,50 + 1,70) \dots\dots\dots$	$-1,60$
" $\text{SO}^4\text{H}^2.\text{H}^2\text{O}$	$-\frac{1}{2}(4,64 + 4,78) \dots\dots\dots$	$-4,71$

Chaleur de formation des sels à l'état solide. — En combinant ces données avec les précédentes, et sachant que

$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4$ sol. crist.	$+\text{eau} = \text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4$ diss.	$+\overset{\text{Cal}}{4,80}$
AzO^3H sol.	$+\text{eau} = \text{AzO}^3\text{H}$ diss.	$+6,60$
SO^4H^2 sol.	$+\text{eau} = \text{SO}^4\text{H}^2$ diss.	$+16,20$
HCl gaz	$+\text{eau} = \text{HCl}$ diss.	$+17,30$

on a pour chaleur de formation des sels solides :

$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4$ sol.	$+\text{AzO}^3\text{H}$ sol. = $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\text{AzO}^3\text{H}$ sol.	$+\overset{\text{Cal}}{19,09}$
"	$+2\text{AzO}^3\text{H}$ sol. = $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.2\text{AzO}^3\text{H}$ sol.	$+34,63$
"	$+\frac{1}{2}\text{SO}^4\text{H}^2$ sol. = $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\frac{1}{2}\text{SO}^4\text{H}^2$ sol.	$+16,08$
"	$+\text{SO}^4\text{H}^2$ sol. = $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\text{SO}^4\text{H}^2$ sol.	$+26,11$
$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\text{SO}^4\text{H}^2$ sol.	$+\text{H}^2\text{O}$ liq. = $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\text{SO}^4\text{H}^2.\text{H}^2\text{O}$ sol.	$+3,11$
$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4$ sol.	$+\text{HCl}$ gaz = $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4.\text{HCl}$ sol.	$+28,17$

On obtiendrait les chaleurs de formation à partir de SO^4H^2 ou de AzO^3H liquide en modifiant ces chiffres en raison de la chaleur de fusion desdits acides.

On voit, par ces résultats, combien nettement est indiquée l'existence d'une deuxième fonction basique intervenant dans la formation des sels rapportés à l'état solide. Nous voyons l'addition du deuxième équivalent d'acide azotique solide dégager $15^{\text{Cal}},5$, presque autant que le premier, celle du deuxième équivalent d'acide sulfurique solide 10^{Cal} , c'est-à-dire plus que la formation du bisul-

(1) *Bull.*, t. 43, p. 352; 1895.

fate de potasse, à partir du sulfate neutre solide et de l'acide solide, qui ne dégage que $7^{\text{Cal}},5$. A noter aussi que la chaleur de formation du nitrate dépasse plus celle du sulfate que dans les sels similaires de potasse ou de soude, où cette différence n'atteint que $1^{\text{Cal}},8$ au lieu de $19,09 - 16,09 = 3^{\text{Cal}}$ et $34,63 - 26,11 = 2 \times 4^{\text{Cal}},26$ trouvés ci-dessus.

Cet ensemble montre que l'hexaméthylène-amine est une base faible, puisque la chaleur de saturation est de $11^{\text{Cal}},6$ environ plus petite que celle des sels de potasse correspondants. Le chlorhydrate, l'azotate et le sulfate présentent en solution le même état de stabilité ou très voisin, la différence des chaleurs de saturation étant sensiblement la même qu'entre celle des sels alcalins correspondants :

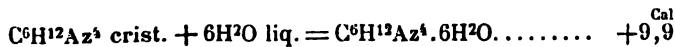
Acide sulfurique.....	$15,8 - 4,10 = 11,70^{\text{Cal}}$
— chlorhydrique.....	$13,7 - 2,13 = 11,57^{\text{Cal}}$
— nitrique.....	$13,7 - 2,19 = 11,51^{\text{Cal}}$

Pour l'acétate, la différence est beaucoup plus grande :

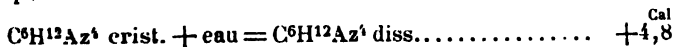
Acétate.....	$13,3 - 0,8 = 12,5^{\text{Cal}}$
--------------	----------------------------------

ce qui est conforme à ce que M. Berthelot nous avait déjà fait connaître sur l'état des sels dissous, dissociés inégalement, le plus dissocié étant celui qui possède une chaleur de saturation plus faible et des chaleurs de saturation surnuméraires plus fortes.

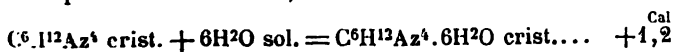
Hydrate d'hexaméthylène-amine $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. — Cet hydrate se forme facilement à quelques degrés au-dessus de 0° dans une solution d'hexaméthylène-amine saturée. Il fond avant 15° et s'effleurit facilement ; bien dépouillé de son eau-mère et séché entre des papiers buvards, à une température de $+3$ à 5° , il a donné pour chaleur de dissolution : $-5^{\text{Cal}},1$. On a donc pour sa chaleur de formation :



puisque



Si l'on prenait l'eau solide, on aurait :

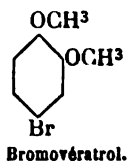


en prenant pour chaleur de fusion de l'eau H^2O : $1^{\text{Cal}},45$.

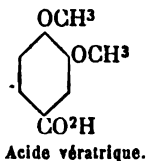
N° 21. — Sur le bromovératrol; par M. Ch. MOUREU.

Dans un mémoire récent (1), M. Ausonio de Gaspari décrit un bromovératrol liquide, entraînable par la vapeur d'eau, bouillant à 254°, 5-256°, qu'il a préparé en soumettant le vératrol dissous dans l'acide acétique à l'action d'un courant d'air saturé de vapeurs de brome.

J'avais déjà obtenu (2), en diazotant la vératrylamine en présence d'acide bromhydrique et de poudre de cuivre, un composé bromé du vératrol liquide, distillant entre 250 et 254°, et également entraînable par la vapeur d'eau. De plus, ce corps répondait à la formule schématique suivante :



En effet, le diazoïque de la vératrylamine, traité par le cyanure cuivreux, fournit un nitrile qui donne à la saponification un acide identique à l'acide vératrique.



Comme le produit de M. Gaspari et le nôtre présentent les mêmes caractères généraux, ils doivent être identiques. La constitution du bromovératrol de M. Gaspari se trouve ainsi établie par voie indirecte; elle est d'ailleurs conforme à celle que le savant italien avait présumée.

N° 22. — Sur la migration de l'atome d'iode dans les dérivés de l'anisol et du phénétol (II); par M. Frédéric REVERDIN.

I. — Nous avons signalé précédemment (3) le fait que dans la nitration de l'o.-iodanisol et du p.-iodanisol, il se forme comme

(1) *Gazz. chim. ital.*, t. 2, fasc. III, 15 septembre 1893.

(2) *Comptes rendus*, 21 février 1896.

(3) *Bull.*, 1896, t. 15, p. 638.

produit principal dans les deux cas l'o.-iod-p.-nitranisol, par suite de la migration de l'atome d'iode dans le cas du p.-iodanisol.

Lorsqu'on nitre le p.-iodanisol par la méthode indiquée, il se forme, en outre, un dérivé fusible à 73°, qui constitue le p.-iod-o.-nitranisol. Nous avons préparé depuis le second isomère théoriquement possible, le *p.-iod-m.-nitranisol* $C^6H^3.OCH^3.AzO^2.I\ 1.3.4$, lequel cristallise dans la benzine ou dans l'alcool en aiguilles rouges, fusibles à 62°, solubles dans le chloroforme et l'acide acétique, insolubles dans l'eau.

Ce dérivé a été obtenu par décomposition, au moyen de l'iode de potassium, du dérivé diazoïque de la m.-nitro-p.-anisidine $C^6H^3.OCH^3.AzO^2.AzH^2\ 1.3.4$, fusible à 122-123°, déjà décrite par Hähle (1) qui en a déterminé la constitution.

Nous avons obtenu nous-mêmes cette base par saponification, au moyen de la potasse alcoolique, de la *nitro-p.-acétanisidine*, qu'on prépare facilement en chauffant à l'ébullition la p.-acétanisidine avec de l'acide nitrique étendu (acide nitrique à 11 0/0).

La *m.-nitro-p.-acétanisidine* cristallisée dans l'alcool ou dans l'eau $C^6H^3OCH^3.AzO^2.AzHC^2H^3O\ 1.3.4$ se présente sous la forme de jolies aiguilles jaunes, fusibles à 117°. Elle est soluble à chaud dans l'alcool, l'eau, la benzine et l'acide acétique, soluble à froid dans le chloroforme.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{10}O^4Az^2$.
Az 0/0.....	13.42	13.33

La base correspondante, obtenue par saponification, nous a donné, par décomposition de son dérivé diazoïque au moyen de l'alcool, du m.-nitranisol, ce qui confirme la constitution indiquée ci-dessus.

Dérivés du phénétol. — Nous avons constaté dans la nitration du p.-iodphénétol le même phénomène de migration de l'atome d'iode que dans la nitration du p.-iodanisol.

La préparation des divers composés qui nous ont servi pour ces recherches étant exactement la même que celle des dérivés correspondants de l'anisol, nous nous contenterons de décrire ces combinaisons, en renvoyant pour le détail des opérations à notre première communication.

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, 2^e série, t. 43, p. 63. — M. le Dr Hinsberg, qui a aussi préparé cette base, m'informe que c'est par erreur qu'il a indiqué (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 292, p. 249) comme point de fusion 120° au lieu de 123°.

Ortho-iodphénétol $C^6H^4(OC^2H^5)I$ 1.2. — Il se présente sous la forme d'une huile lourde, insoluble dans l'eau, soluble dans les véhicules organiques ordinaires, facilement volatile avec la vapeur d'eau, douée d'une odeur pénétrante et distillant vers 245° , sous une pression de 735^{mm} , 5.

o.-Iod-p.-nitrophénétol $C^6H^3.OC^2H^5.I.AzO^2$ 1.2.4. — Produit principal de la nitration de l'*o.-iodphénétol*, il se présente après des cristallisations répétées dans l'alcool, sous la forme de jolies aiguilles jaunes, fusibles à 96° ; il est facilement soluble dans le benzène, l'éther, l'éther éthylicétique; il se dissout à chaud dans l'alcool et la ligroïne, ainsi que dans l'acide acétique étendu, d'où il cristallise par le refroidissement :

	Analyse.	
	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3O^2IAz$.
Az 0/0.....	4.84	4.77

Le *chlorhydrate d'o.-iod-p.-phénétidine* $C^6H^3.OC^2H^5.I.AzH^2HCl$, obtenu par réduction du précédent, cristallise en belles aiguilles blanches et soyeuses, dont la solution prend, par addition de perchlorure de fer, une coloration rouge violet, apparaissant au bout de quelques instants.

Le *sulfate*, très difficilement soluble dans l'eau, se dissout à chaud dans l'alcool, d'où il cristallise par le refroidissement en belles aiguilles blanches.

Le *picrate*, facilement soluble dans l'alcool, difficilement soluble dans l'eau froide, se dissout dans l'eau chaude et se dépose par le refroidissement en aiguilles jaunes, qui commencent à se décomposer vers 180° .

La *thio-urée* correspondante cristallise dans l'alcool et fond à 163° . Le *dérivé acétylé* cristallise dans l'alcool étendu en tables blanches, solubles dans l'alcool, le chloroforme et l'acide acétique, insolubles dans la benzine, très peu solubles dans l'eau et fusibles à 146° .

	Analyse.	
	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{12}O^2Az^2$.
Az 0/0.....	4.71	4.59

Le produit de condensation de l'*o.-iod-p.-phénétidine* avec le chlorodinitrobenzène $C^6H^3Cl.AzO^2AzO^2$ 1.2.4 cristallise dans l'éther éthylicétique et fond à 172° .

Para-iodphénétol $C^6H^4.OC^2H^5I$ 1.4. — Ce composé, purifié par

distillation avec la vapeur d'eau, se présente d'abord sous la forme d'une huile lourde, qui se concrète ensuite par le refroidissement. Il est en cristaux blancs, fusibles à 29°, distillant à 249-250°, sous une pression de 729 millimètres, il est insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool, très facilement soluble dans l'éther et le chloroforme. Son *dérivé nitré* a donné à l'analyse le résultat suivant :

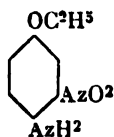
	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5O^2IAz$.
Az 0/0.....	4.93	4.77

Il possède exactement les mêmes caractères que l'o.-iod-p.-nitrophénétol que nous venons de décrire, et tous les dérivés que nous en avons préparé sont absolument identiques, d'où l'on peut conclure, par analogie avec ce qui se passe lors de la nitration du p.-iodanisole, que le produit principal de la réaction est constitué par l'o.-iod-p.-nitrophénétol $C^6H^5.OC^2H^5.I.AzO^2$ 1.2.4 qui se forme par suite de la migration de l'atome d'iode de la position 4 où il se trouvait primitivement à la position 2.

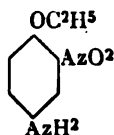
Nous avons encore préparé par décomposition du dérivé diazoïque de l'o.-iod-p.-phénétidine, au moyen de l'iodure de potassium, le diiodphénétol $C^6H^5OC^2H^5.I.I$ 1.2.4 qui, après avoir été distillé avec la vapeur d'eau, cristallise le mieux dans la benzène, d'où il se dépose en gros prismes transparents, fusibles à 51°, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool, l'acide acétique, assez solubles dans la benzène.

On connaît parmi les dérivés mononitrés du p.-iodphénétol le p.-iod-m.-nitrophénétol $C^6H^5OC^2H^5.AzO^2$ 1.1.3.4 qui a été préparé par Hähle (*loc. cit.*) en éthylant le p.-iod-m.-nitrophénol; nous avons également obtenu ce composé, fusible à 63°,5, en décomposant, au moyen de l'iodure de potassium, le dérivé diazoïque de la nitrophénétidine, base fusible à 113°, déjà préparée par Autenrieth et Hinsberg.

Cette nitrophénétidine a la constitution



et non pas la constitution



qui est indiquée, sans doute par erreur, dans le *Handbuch der org. Chemie de Beilstein*, t. 2, p. 732 ; elle nous a fourni, en effet, par élimination du groupe AzH^3 , le m.-nitrophénétol, et par substitution du groupe AzH^3 par l'iode, le p.-iod-m.-nitrophénétol de Hähle.

II. *Recherches sur la nitration des dérivés bromés et chlorés de l'anisol.* — Je m'étais réservé, dans ma première communication, de faire des recherches sur la nitration des dérivés bromés et chlorés de l'anisol, dans le but d'examiner si les atomes de brome et de chlore seraient aussi susceptibles de migration, et j'ai constaté que tel n'est pas le cas.

L'*o.*-bromanisol $\text{C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3\cdot\text{Br}$ 1.2, décrit par Michaelis et Geissler (1), donne par nitration, en introduisant 2 parties dans un mélange de 1 partie d'acide acétique et de 1 partie d'acide nitrique du poids spécifique de 1.5 et laissant digérer à la température ordinaire, un dérivé mononitré, l'*o.*-brom-p.-nitranisol $\text{C}^6\text{H}^3\text{OCH}^3\cdot\text{Br}\cdot\text{AzO}^2$ 1.2.4, fusible à 105° , qui a déjà été obtenu par Staedel (2) en éthérifiant l'*o.*-brom-p.-nitrophénol provenant de l'action du brome sur le p.-nitrophénol.

Le p.-bromanisol $\text{C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3\cdot\text{Br}$ 1.4 a été décrit par Körner (3) et par Henry (4) ; je puis ajouter aux indications de ces auteurs qu'il se solidifie dans un mélange de glace et de sel, pour fondre ensuite à $+9$ à 10° . Ce dérivé fournit, par nitration, dans les mêmes conditions que ci-dessus, le p.-brom-o.-nitranisol $\text{C}^6\text{H}^3\text{OCH}^3\cdot\text{Br}\cdot\text{AzO}^2$ 1.4.2, fusible à $85-86^\circ$, obtenu aussi par Staedel en éthérifiant le p.-brom-o.-nitrophénol préparé par l'action du brome sur l'o.-nitrophénol.

L'*o.*-chloranisol $\text{C}^6\text{H}^4\text{OCH}^3\cdot\text{Cl}$, préparé par Fischli (5) et par Gattermann (6), fournit par nitration un o.-chlor-p.-nitranisol $\text{C}^6\text{H}^3\text{OCH}^3\cdot\text{Cl}\cdot\text{AzO}^2$ 1.2.4, qui a déjà été obtenu par le premier de ces auteurs. On le prépare le mieux en introduisant à froid 1 partie d'acide nitrique fumant, du poids spécifique de 1.4, dans 1 partie d'o.-chloranisol. Le mélange, abandonné ensuite à la température ordinaire, s'échauffe et la réaction se termine d'elle-même. L'o.-chlor-p.-nitranisol se présente, à l'état pur, sous la forme d'aiguilles blanches, fusibles à 95° . On peut admettre, par analogie avec l'action de l'acide nitrique sur l'o.-iodanisol et

(1) *D. ch. G.*, 1894, t. 27, p. 258.

(2) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 247, p. 66.

(3) *Ibid.*, t. 137, p. 200.

(4) *D. ch. G.*, 1869, t. 2, p. 711.

(5) *Ibid.*, 1878, t. 11, p. 1463.

(6) *Ibid.*, 1895, t. 28, p. 2869.

l'o.-bromanisol, que ce dérivé possède bien la constitution donnée ci-dessus.

Le *p.-chloranisol* $C^6H^4OCH^3.Cl$ 1.4, déjà décrit par divers auteurs, fournit, par nitration dans les mêmes conditions que ci-dessus, un dérivé mononitré qui se distingue du précédent par sa forme cristalline, par sa solubilité moins grande dans la benzine et par un point de fusion plus élevé. Ce composé constitue très probablement, par analogie avec le dérivé nitré du p.-bromanisol, le *p.-chlor-o.-nitranisol* $C^6H^3OCH^3.Cl.AzO^3$ 1.4.2. Il cristallise dans la benzine en feuillets légèrement jaunâtres et dans l'alcool en aiguilles courtes, fusibles à $98^{\circ},5$.

Il est facilement soluble dans l'alcool et assez difficilement soluble dans la benzine.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3.OCH^3.Cl.AzO^3$.
Az 0/0.....	7.73	7.46

Il résulte, par conséquent, de ces dernières recherches, que la nitration ne provoque pas la migration des atomes de chlore et de brome dans les composés dont il vient d'être question.

Il me restera donc à examiner si dans d'autres dérivés iodés on retrouve le phénomène qui a été constaté pour les p.-iodanisol et p.-iodphénétol.

Je ne terminerai pas sans remercier les *Farbwerke Höchst* qui m'ont obligeamment fourni les matières premières, ainsi que MM. de Vos et Honegger qui m'ont aidé dans ces recherches.

N° 23. — Sur le dosage alcalimétrique des métaux, par M. H. LESCŒUR.

Dosage de l'alumine.

1. Le dosage volumétrique de l'alumine présente un certain intérêt industriel, la valeur des aluns, et en général des sels d'alumine, étant proportionnelle à leur richesse en alumine.

Mohr indique le procédé suivant :

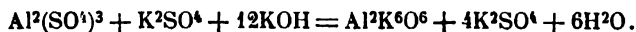
On ajoute à la solution d'alun une solution alcaline titrée (ammoniaque) en présence du tournesol. Celui-ci ne vire au bleu que lorsque la dernière trace d'alumine est précipitée. Mohr fait remarquer que le virage ne se fait ici que lorsque la décomposition est complète, ce qui n'a pas lieu, dit-il, avec la magnésie, l'oxyde de zinc, etc. Mais il arrive que la couleur bleue une fois produite re-

passé au rouge, ce qu'il attribue à la formation d'un sulfate d'alumine basique qui n'abandonne que peu à peu son acide sulfurique.

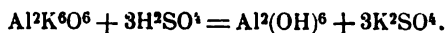
2. Pour éviter cet inconvénient, Erlenmeyer et Lewinsten ajoutent du chlorure de baryum. L'alun est dissous, on chauffe, on ajoute un excès de chlorure de baryum, puis du tournesol et on titre au bleu avec la potasse normale exempte d'acide carbonique ou avec l'ammoniaque décinormale. Il n'est pas nécessaire d'éliminer le sulfate de baryte ; car au lieu d'empêcher de saisir le changement de teinte, il rend le virage plus net. Le chlorure d'aluminium ne donne pas de précipité basique retenant de l'acide. Les résultats sont, en général, plus forts que lorsqu'on opère avec l'alun pur.

3. Un autre procédé alcalimétrique a été indiqué par M. J. Berger (1).

Il repose sur le principe suivant. Si, à une solution d'alun, on ajoute de la potasse normale jusqu'à ce que l'hydrate d'alumine qui se précipite d'abord se redissolve, la solution contient alors, outre le sulfate de potasse qui s'est formé et celui de l'alun, de l'aluminate de potasse $\text{Al}^2\text{K}^6\text{O}^6$.



Si maintenant, en présence du tournesol, on ajoute de l'acide sulfurique normal, ce dernier neutralisera d'abord l'excès de lessive de potasse, puis décomposera l'aluminate formé.



Mais le virage au rouge se produit dès que toute la potasse combinée à l'alumine est saturée et on observe facilement le changement de teinte malgré le précipité d'alumine. La différence entre les centimètres cubes d'acide sulfurique employés et ceux de potasse normale primitivement employés représente, par conséquent, la quantité de lessive de potasse qui correspond à l'acide sulfurique nécessaire pour la neutralisation de l'alumine.

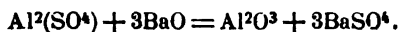
4. Claessen fait deux opérations : la première conforme à la précédente, la seconde en substituant comme indicateur l'héliantine au tournesol. Le virage ne s'effectue alors qu'après redissolution de l'hydrate d'alumine. On a dû employer, pour ce résultat, un volume d'acide sulfurique plus grand que dans l'opération précédente. La différence entre les deux nombres obtenus représente l'alumine.

(1) K.-J. BERGER, *Zeit. f. anal. chim.*, t. 24, p. 512.

5. L'alun n'est pas assez soluble pour donner des solutions normales. On a fait la solution décimale avec 47^{gr},46 d'alun de potasse dans un litre.

L'analyse pondérale opérée sur 50 centimètres cubes de cette solution a donné 0^{gr},270 d'alumine au lieu de 0^{gr},2575 qu'exigerait la théorie. La liqueur a été étendue dans la proportion de $\frac{270}{257,5}$.

L'alumine Al_2O_3 vaut trois molécules d'alcali.



Par suite, 10 centimètres cubes de la solution décimale d'alun correspondront à 30 centimètres cubes d'alcali ou d'acide décime.

6. *Dosage volumétrique de l'alumine. Phtaléine ou tournesol.* — La solution précédente est neutre à l'héliantine. Elle décolore la phtaléine rouge et ramène au rouge le tournesol bleu.

10 centimètres cubes ont été mis en présence des deux derniers indicateurs et on a ajouté la liqueur alcaline décime :

1° Directement, jusqu'au virage et à froid ;

2° Directement, après addition de chlorure de baryum (Erlenmeyer et Lewinstein) à chaud ;

3° On a ajouté d'emblée 40 centimètres cubes d'alcali décime, puis on est revenu à la neutralité en versant l'acide décime ;

4° Même procédé après addition de chlorure de baryum.

(Pour ces deux derniers, les nombres donnés sont les volumes d'alcali N/10 diminués de l'acide N/10 employé en retour.)

	Soude N/10.	Baryte N/10.
	cc	cc
Virage direct de la phtaléine.....	27,8	28,7
— du tournesol (Mour).....	25,5	26,7
— (avec BaCl ²) de la phtaléine.....	29,4	29,8
— (avec BaCl ²) du tournesol (Erlenmeyer).....	27,5	28,0
Virage par retour de la phtaléine.....	28,5	28,3
— de la phtaléine après l'ébullition...	29,8	29,6
— du tournesol (K. J. Berger).....	28,0 (?)	28,0 (?)
— du tournesol après l'ébullition.....	27,0 (?)	28,5 (?)
— de la phtaléine, après addition de BaCl ²	29,8	29,7
— du tournesol, après addition de BaCl ²	28,2 (?)	28,8 (?)

L'emploi du tournesol n'est pas avantageux. Il n'y a pas de net-

teté dans le virage. Il faut verser 2 ou 3 centimètres cubes de liqueur alcaline pour faire passer cet indicateur du rouge pelure d'oignon au bleu, et, pendant cette période, il passe par toutes les nuances du violet. Cet inconvénient est surtout grave dans les dosages en retour où l'on va de la teinte bleue au rouge. Comme on titre au bleu, il faut en général revenir encore une fois à la neutralité avec l'alcali, ce qui complique l'opération.

Il y a donc lieu de renoncer complètement à l'emploi de cet indicateur.

La phtaléine satisfait davantage sans offrir la netteté habituelle de son virage. Elle passe par tous les degrés du rose. On doit donc ajouter l'acide jusqu'à la décoloration totale et arrêter l'addition d'alcali dès le rose le plus pâle.

7. Solution centime d'alun. — On a pris 10 centimètres cubes de la solution précédente qu'on a étendus à 100 centimètres cubes.

10 centimètres cubes de cette solution nouvelle ont exigé, en présence de la phtaléine, 3 centimètres cubes de liqueur décime de baryte pour le virage.

8. On voit en résumé : que le titrage direct donne des résultats exacts et conformes à la théorie quand il s'agit de solutions très étendues. Le même titrage donne des résultats erronés et incertains, principalement en opérant avec le tournesol comme l'a indiqué Mohr.

L'emploi de la phtaléine et surtout les procédés de dosage en retour après ébullition avec un excès d'alcali donnent les résultats les meilleurs.

L'emploi de la soude ou celui de la baryte comme liqueur alcaline paraît indifférent.

9. Dosage volumétrique de l'alumine. Emploi de l'héliantine. — L'alumine précipitée à chaud par l'ammoniaque et lavée suivant les règles de l'analyse ne se dissout pas, ou ne se dissout que très incomplètement dans les acides étendus (acides décimes) même en excès et après ébullition. Il en est autrement si, au lieu de préparer l'alumine à chaud, on la précipite et on la lave à froid.

La dissolution de l'hydrate ainsi obtenu est rapide et intégrale.

10 centimètres cubes de la solution décime d'alun ont été précipités par la soude décime, en arrêtant l'addition de l'alcali au virage de la phtaléine. L'alumine a été recueillie et lavée à froid, puis dissoute avec son filtre dans 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime.

On a ajouté deux gouttes d'héliantine et on est revenu à la neutralité par l'alcali décime. Il a fallu pour le virage :

	Différence.	
Premier essai.....	11,5 ^{cc}	28,5 ^{cc}
Second essai.....	11,7	28,3

Le déficit trouvé tient sans doute à la persistance dans le précipité d'une petite quantité de sulfate basique d'alumine que les lavages n'ont pu entièrement décomposer.

10. Dosage volumétrique de l'alumine. Les deux indicateurs.

— On a pris :

Solution décime d'alun.....	10 ^{cc}
— d'acide sulfurique.....	10

Puis on a ajouté deux gouttes de la solution d'héliantine et une goutte de la solution de phtaléine : puis l'on a fait couler la liqueur alcaline décime.

On note le point où se produit le virage de l'héliantine ; puis on continue l'addition de l'alcali. Le virage de la phtaléine se produit ensuite, on ajoute encore une dizaine de centimètres cubes d'alcali et l'on fait bouillir. On revient ensuite à la neutralité par la solution d'acide décime. On a ainsi un nouveau virage de la phtaléine (virage en retour), le seul qu'il importe de noter. On a trouvé :

	Soude N/10.	Baryte N/10.
Virage de l'héliantine.....	10,5 ^{cc}	11,0 ^{cc}
— de la phtaléine (retour) (1).....	40,0	40,3
Différence représentant l'alumine.....	29,5	29,3

(1) Différence entre les volumes d'alcali N/10 et d'acide N/10 employés.

Le virage de l'héliantine ne présente pas la netteté accoutumée.

11. Les essais qui précèdent concernent l'alun de potasse.

En théorie, il ne doit point y avoir de différence en opérant avec l'alun d'ammoniaque. En pratique, la netteté du virage diminue

notablement par la présence de l'ammoniaque, aussi bien celui de l'héliantine que celui de la phtaléine, et comme c'est déjà par ce côté que le dosage de l'alun de potasse laisse à désirer, il convient d'y faire attention.

On ramène ce cas au précédent en éliminant l'ammoniaque par ébullition de la solution d'alun ammoniacal avec un alcali caustique.

Les virages, en l'absence de l'ammoniaque, reprennent alors toute leur netteté.

10 centimètres cubes d'une solution décime d'alun d'ammoniaque sont additionnés de soude caustique et bouillis dans une capsule de platine jusqu'à dégagement de tout l'ammoniaque. Après refroidissement, on ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide; puis on verse une liqueur alcaline décime BaO N/10 en présence de deux indicateurs.

Virage de l'héliantine.....	13,3 ^{cc}
— de la phtaléine.....	42,9
Différence représentant l'alumine..	29,6

Séparation de l'alumine et des autres oxydes.

12. On peut utiliser dans ce but la grande solubilité de l'alumine dans de l'eau de baryte, ce réactif ne dissolvant pas sensiblement les autres oxydes (excepté la glucine).

Solubilité de l'alumine dans l'eau de baryte. — 10 centimètres cubes de la solution d'alumine décime sont précipités par la baryte titrée.

On arrête l'addition exactement à la coloration de la phtaléine en rose. On recueille le précipité sans laver.

Puis on le met en digestion à froid avec 50 centimètres cubes de baryte N/10. On filtre ensuite et on lave avec 25 centimètres cubes de baryte N/10, et l'on examine séparément la partie insoluble restée sur le filtre et la partie dissoute dans les eaux de lavage.

Le filtre et son contenu sont traités par 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime à l'ébullition. Retour à la neutralité par la baryte N/10 en présence des deux indicateurs.

Virage de l'héliantine.....	24,2 ^{cc}
— de la phtaléine (par retour).....	26,2
Différence correspondant à l'alumine non dissoute.....	2,0

Une proportion d'alumine égale à 2/30^e environ serait donc restée

à l'état insoluble ou retenue par les filtres. Pour l'obtenir, le précipité et les filtres, résidus de l'opération précédente, sont recueillis sur un filtre, et mis en digestion avec 25 centimètres cubes de baryte N/10. On filtre ensuite et on lave avec une nouvelle dose de 25 centimètres cubes de baryte N/10. Le liquide filtré est ensuite additionné d'un excès d'acide chlorhydrique N/10, et bouilli.

Puis on revient à la neutralité par l'alcali décime.

Virage de l'héliantine.....	17,3 ^{cc}
— de la phtaléine.....	18,0
Différence correspondant à l'alumine....	0,7

La partie filtrée a, de son côté, été neutralisée par l'acide chlorhydrique décime (décoloration de la phtaléine), puis, sans filtrer, additionnée encore de 40 centimètres cubes d'acide chlorhydrique N/10 et chauffée à l'ébullition.

Retour à la neutralité par la baryte N/10 en présence des deux indicateurs.

Virage de l'héliantine.....	9,0 ^{cc}
— de la phtaléine (par retour).....	36,5
Différence correspondant à l'alumine dissoute....	27,5

En résumé, on obtient :

Par un premier traitement (70 ^{cc} environ de BaO N/10)..<	27,5 ^{cc}
Par un second traitement (50 ^{cc} —)..	0,7
Alumine non dissoute et pertes.....	1,8
	30,0

13. On a fait un mélange avec :

Solution décinormale d'alun de potasse.....	10 ^{cc}
— de sulfate de magnésie..	10
— de fer.....	10
— de zinc.....	10
— de cuivre.....	10

On a d'abord précipité la solution par la baryte décime jusqu'à production de la teinte rose. On a filtré.

Le produit précipité et le filtre ont été mis en digestion à froid avec 50 centimètres cubes de baryte N/10, puis on a filtré sans laver.

La partie insoluble et le filtre ont été mis une seconde et une troisième fois en digestion avec 50 centimètres cubes de baryte N/10, puis on a filtré sans laver.

Ces trois solutions sont ensuite additionnées d'acide chlorhydrique N/10, d'abord jusqu'à décoloration de la phtaléine, puis on ajoute encore environ 40 centimètres cubes et l'on chauffe à l'ébullition.

La dissolution étant complète, on verse de la baryte N/10 en présence des deux indicateurs.

Premier traitement.

Virage de l'héliantine.....	35,0 ^{cc}
— de la phtaléine (en retour).....	51,8
Différence exprimant l'alumine.....	16,8

Deuxième traitement.

Virage de l'héliantine...	34,0 ^{cc}
— de la phtaléine.....	40,8
Différence exprimant l'alumine.....	6,8

Troisième traitement.

Virage de l'héliantine.....	36,0 ^{cc}
— de la phtaléine.....	39,4
Différence exprimant l'alumine.....	3,4

La solubilité de l'alumine dans l'eau de baryte se trouve donc considérablement diminuée par la coexistence des autres oxydes.

Un traitement n'a donné que	17,0 ^{cc}	environ les	$\frac{17}{30}$
Deux — — —	23,0	—	$\frac{23}{30}$
Trois — — —	26,5	—	$\frac{26,5}{30}$

Si l'on emploie l'eau de baryte comme moyen de séparation de l'alumine, on devra avoir recours à des traitements successifs par ce dissolvant.

N° 24. — Sur le dosage alcalimétrique des métaux ;
par M. H. LESCŒUR.

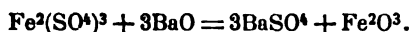
Dosage du fer.

1. La valeur alcalimétrique du fer varie suivant le degré d'oxydation de ce métal.

Au minimum, il équivaut volumétriquement à la solution normale de baryte.



Au maximum, la même quantité de fer équivaut à une quantité de solution normale qui est à la première comme 3/2 est à 1.



Par suite, il faut distinguer dans le dosage alcalimétrique du fer :

1° Le dosage du protoxyde ;

2° Le dosage du sesquioxyde.

Ces deux composés se comportent en effet d'une façon très différente vis-à-vis des indicateurs.

I. — *Protoxyde de fer.*

2. J'ai fait une dissolution avec 13^{gr},9 par litre de sulfate ferreux cristallisé pur, soit un dixième de molécule.

3. *Analyse pondérale.* — 50 centimètres cubes de cette dissolution, oxydée par l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse, ont été précipités par l'ammoniaque. On a obtenu 0^{gr},200 d'oxyde de fer ; ce qui est conforme à la théorie.

4. *Analyse volumétrique par le caméléon.* — 50 centimètres cubes de cette dissolution équivalent à 5^{cc},2 de caméléon, équivalant lui-même à 25^{cc},3 d'acide oxalique décimal. Il faudrait 25 pour la théorie.

5. *Analyse volumétrique. Emploi de la phtaléine.* — Si l'on verse dans 10 centimètres cubes de la solution la liqueur alcaline N/10, il se fait un précipité foncé qui empêche d'apercevoir le virage de la phtaléine : le titrage direct d'un sel ferreux au moyen de la liqueur alcalimétrique n'est donc pas possible à la concentration N/10, ou du moins est difficile.

Elle devient réalisable si l'on étend la solution. Ainsi étendue de 40 fois son volume d'eau, la solution précédente a laissé, sans aucune difficulté, apercevoir le virage de la phtaléine.

La nécessité d'étendre autant la liqueur n'existe pas si l'on procède par retour en versant d'emblée un excès d'alcali, soit 20 centimètres cubes par exemple, et revenant sans filtration à la neutralité par l'acide décime.

La différence entre les volumes d'alcali et d'acide représente l'oxyde ferreux.

Enfin, on peut sans aucune dilution procéder au titrage en opérant comme précédemment, mais en filtrant avant, et revenant à la neutralité par l'acide décime. On opère alors en solution claire. La précipitation se fait à l'ébullition et le lavage du précipité a lieu à l'eau bouillante, ce qui diminue le temps nécessaire à l'opération.

	TITRAGE DIRECT.		TITRAGE EN RETOUR sans filtration.		TITRAGE EN RETOUR avec filtration à chaud.	
	Baryte N/10.	Soude N/10.	Baryte N/10.	Soude N/10.	Baryte N/10.	Soude N/10.
Avec la phtaléine..	cc 9,8	cc 10,1	cc 10,6	cc 10,1	cc 11,7	cc 10,1
Avec le tournesol (au bleu)	»	»	»	»	11,7	11,0

La baryte paraît ici moins avantageuse que la soude. Il se fait évidemment du carbonate de baryte avec l'acide carbonique de l'air.

6. Dosage volumétrique. Emploi de l'héliantine. — La méthode qui consiste à précipiter le protoxyde de fer, puis à le redissoudre dans un volume connu d'acide titré en excès, et à revenir à la neutralité avec un alcali, ne saurait être appliquée dans ce cas, le protoxyde passant à l'air à l'état de peroxyde, dont la basicité est différente. •

Mais on arrive au même résultat en précipitant le fer à l'état de sulfure, qui, avec certaines précautions, peut être lavé à l'air sans altération. Il est ensuite dissous avec son filtre, dans un volume connu d'acide titré en excès. On fait bouillir pour opérer la dissolution et chasser l'acide sulfhydrique. On refroidit et l'on revient à la neutralité par l'addition d'une solution alcaline titrée en présence de l'orangé.

10 centimètres cubes de la solution N/10 de sulfate ferreux ont été précipités par le sulphydrate d'ammoniaque, portés à l'ébullition, filtrés bouillants et lavés sans désemparer avec de l'eau bouillante. On peut se servir des papiers à filtration rapide que livre actuellement le commerce; l'opération est très rapide et le filtre étant toujours tenu plein d'eau bouillante, le sulfure ne s'oxyde pas. Dès que le lavage est suffisant, on cesse l'affusion d'eau chaude et dès que l'eau s'est écoulée, on place le filtre et son précipité dans le ballon même où s'est effectuée la précipitation avec 20 centimètres

cubes d'acide chlorhydrique N/10, et l'on chauffe à l'ébullition jusqu'à ce que tout l'hydrogène sulfuré soit chassé. On refroidit alors et l'on ajoute l'héliantine. Puis on revient à la neutralité au moyen de l'alcali décime, jusqu'à décoloration de l'héliantine.

	Baryte N/10.	Soude N/10.
Différence entre l'alcali et l'acide.....	^{cc} 10,5	^{cc} 10,2

7. Dosage volumétrique. Emploi simultané des deux indicateurs.
— Nous mélangeons

Solution décime de sulfate ferreux.....	10 ^{cc}
— d'acide chlorhydrique.....	10

puis nous ajoutons 2 gouttes d'héliantine et nous faisons couler l'alcali. Nous notons le volume d'alcali employé au moment où la couleur rouge disparaît pour faire place à la couleur jaune citron. Puis nous ajoutons quelques gouttes de phtaléine et 30 à 40 volumes d'eau distillée bouillie, et nous continuons à verser l'alcali décime. Nous notons le volume employé au moment où se produit le virage de la phtaléine (coloration rouge).

On peut aussi dépasser ce virage et revenir à la décoloration de la phtaléine par la solution titrée d'acide chlorhydrique. Le volume de l'alcali diminué de celui de l'acide fournira une troisième donnée que nous appellerons virage en retour.

	Baryte N/10.	Soude N/10.
Virage de l'héliantine.....	^{cc} 11,0	^{cc} 10,6
— de la phtaléine (direct).....	19,1	19,5
— de la phtaléine (en retour).....	21,0	20,4

II. — Peroxyde de fer.

8. Si l'on ajoute une liqueur alcaline à une solution de perchlorure de fer en présence des indicateurs colorés, la teinte de la dissolution se fonce graduellement par formation d'un sous-sel fortement coloré, et enfin la précipitation du peroxyde a lieu. Mais, même en étendant considérablement la liqueur, on ne peut observer aucun virage de l'héliantine. La couleur de celle-ci se modifie insensiblement. Entre le rouge et le jaune, se trouve une période d'incertitude de durée considérable.

Le virage de la phtaléine, au contraire, s'exécute avec netteté.

Le virage de l'héliantine ne pouvant être aperçu en présence de l'oxyde ferrique, et les sels ferriques ne pouvant exister en solution non acide, il a fallu renoncer à doser le fer sous cette forme.

On doit donc, quand ce dosage se rencontre, transformer le fer en protoxyde et le doser ainsi qu'il suit :

9. Première méthode. Emploi de l'hydrogène sulfuré comme réducteur. — 10 centimètres cubes de la solution de perchlorure de fer décime ont été précipités par le sulphydrate de sulfure de sodium à chaud et sans filtration, le précipité est dissous par addition d'acide sulfurique. On fait bouillir pour chasser l'acide sulhydrique et l'on dose le protoxyde de fer, avec la solution de soude N/10 et en présence des deux indicateurs. On a trouvé dans deux opérations :

Premier essai.....	20,3 ^{cc}
Second essai.....	20,5

10. Seconde méthode. Emploi de l'acide sulfureux comme réducteur. — 10 centimètres cubes de la même solution sont bouillis avec quelques cristaux de sulfite de soude. La décoloration ayant eu lieu, on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour chasser l'acide sulfureux et l'on dose le protoxyde de fer avec l'alcali décime en présence des deux indicateurs.

On a trouvé dans deux opérations :

Premier essai.....	19,5 ^{cc}
Second essai.....	19,2

III. — Applications. Essai du perchlorure de fer officinal.

11. 5 grammes d'un perchlorure de fer ont donné par l'analyse pondérale 0,70 de peroxyde de fer. Soit 28,8 0/0 de perchlorure anhydre.

5 grammes, après réduction, ont exigé 16^{cc},7 de caméléon, valant eux-mêmes 81^{cc},4 d'acide oxalique N/10. Soit 29,4 0/0 de perchlorure.

Essai alcalimétrique. — 5 grammes sont étendus à 500 centimètres cubes.

1° Dosage du fer. — 50 centimètres cubes de la précédente solution sont précipités par le sulphydrate de sodium, puis additionnés d'acide sulfurique, jusqu'à destruction du sulfure formé. On fait

bouillir pour chasser l'hydrogène sulfuré. On neutralise partiellement avec de la soude. Puis on ajoute l'héliantine et l'on fait couler l'alcali décime. Le virage de ce premier indicateur étant obtenu et noté, on étend fortement. On ajoute de la phtaléine, puis on fait couler l'alcali décime. On observe le virage de la phtaléine, en procédant, comme il a été dit plus haut, par retour et sans filtration.

On a ainsi trouvé :

	Premier essai.	Second essai.
Virage de l'héliantine.....	cc 10,1	cc 1,6
— de la phtaléine (en retour ..)	27,9	18,8
Différence	17,8	17,8

2° *Dosage de l'acide libre.* — 50 centimètres de la même solution sont fortement étendus, puis additionnés de phtaléine, et l'on verse la soude décime. On observe le virage (en retour) de la phtaléine. On a ainsi trouvé :

Premier essai.....	cc 26,0
Second essai.....	25,9

On trouve ainsi :

	Pour 50 ^{cc}	Pour 500 centimètres cubes.	Pour 100.
Perchlorure de fer....	cc 17,8	178 soit $178 \times 8,125 = 1,446$ ^{gr}	28.92
Acide libre (HCl)	8,2	82 $82 \times 3,65 = 0,299$	5.98
Total.....	26,0	260	

12. *Essai d'un minerai de fer.* — On a pris 5 grammes (minerai à gangue calcaire) qu'on a dissous dans l'acide chlorhydrique ; la liqueur a été étendue à 500 centimètres cubes.

Essai pondéral. — 50 centimètres cubes de la précédente solution ont été précipités par l'ammoniaque. On a obtenu 0^{gr},15 de peroxyde de fer, soit 1,2 de fer ou 24 0/0.

Essai par le caméléon. — 50 centimètres cubes réduits par le zinc et l'acide sulfurique ont décoloré :

Premier essai.....	3,7 ^{cc}
Second essai.....	3,7

de caméléon valant 18^{cc},1 d'acide oxalique décime.

Soit 1,005 de fer ou 20,30 0/0.

Essai alcalimétrique. — 10 centimètres cubes ont été additionnés de sulfure de sodium, puis d'acide sulfurique et l'on a chauffé pour chasser l'hydrogène sulfuré.

Le produit refroidi rapidement est additionné d'héliantine, puis partiellement neutralisé par de la soude pure et concentrée. On achève la neutralisation en versant avec la burette divisée de l'alcali décime jusqu'à décoloration complète de l'héliantine. On note alors le volume occupé par la solution alcaline ; on ajoute une goutte de phthaléine et l'on continue l'addition de l'alcali décime. La coloration rouge obtenue, on continue encore l'addition d'alcali pendant 5 ou 6 centimètres cubes, et l'on revient à la neutralité par addition d'acide chlorhydrique décime. On adopte, pour le point de neutralisation exact de la phthaléine, le virage en retour. Le nombre de centimètres cubes d'alcali qui lui correspond s'obtient en retranchant le volume d'acide chlorhydrique du volume total d'alcali N/10 employé.

Le volume d'alcali versé entre les deux virages a été : 7,8 ; 7,9 ; 7,9 ; soit 22^{mes},12 de fer ou 22,12 0/0.

En somme, dans les expériences précédentes, le caméléon seul fournit la proportion exacte de fer, la précipitation par l'ammoniaque aussi bien que la méthode alcalimétrique donnent le fer mélangé de tout en partie des bases insolubles qui existent avec lui.

N° 25. — Sur le dosage alcalimétrique des métaux ; par M. H. LESCŒUR.

Dosage du cuivre (en collaboration avec M. DELSAUX).

1. Le cuivre peut être dosé facilement par l'emploi d'une liqueur alcaline titrée et des deux indicateurs dont nous avons précédemment précisé le mode d'emploi. La couleur de ses solutions et celle de son oxyde hydraté ne contrarient point la netteté du virage des indicateurs.

Les expériences suivantes ont pour but de fixer les conditions où il faut se placer pour obtenir des résultats certains.

I. — *Liqueurs normales.*

2. 1° Liqueur alcaline (soude-baryte) exactement équivalente à la liqueur normale d'acide oxalique (phtaléine);

2° Liqueur acide (a. chlorhydrique) équivalente à la liqueur alcaline;

3° Liqueur normale de cuivre. Nous avons pesé 31^{gr},75 de cuivre pur et nous l'avons dissous dans l'acide nitrique, puis avons étendu la solution au volume d'un litre.

Essai pondéral. — 10 centimètres cubes de la solution précédente ont été évaporés et calcinés. Le poids d'oxyde de cuivre a été de 0^{gr},398.

3. *Essais volumétriques* (héliantine). — 10 centimètres cubes ont été précipités par de l'hydrate de soude en excès et le précipité recueilli et lavé avec soin. On s'est assuré par l'hydrogène sulfuré que les eaux de lavage ne contenaient pas de cuivre. Le précipité avec son filtre sont additionnés de 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal. On ajoute alors deux gouttes d'héliantine, puis on ramène la neutralité par l'alcali normal. Il a fallu :

	Volume d'alcali.	Acide neutralisé.	Oxyde de cuivre.
	cc	cc	cc
Première expérience.....	10,1	9,9	0,394
Deuxième expérience.....	9,7	10,3	0,409
Troisième expérience.....	9,7	10,3	0,409

Dans les expériences suivantes, le précipité d'hydrate de cuivre une fois formé a été soumis à l'ébullition avec l'excès de soude. Il est devenu noir. Puis il a été recueilli et traité comme dans l'opération précédente :

	Volume d'alcali.	Acide neutralisé.
	cc	cc
Première expérience.....	9,6	10,4
Seconde expérience.....	9,0	10,4

4. *Seconde méthode. Les deux indicateurs.* — 10 centimètres cubes de la solution de cuivre sont additionnés de deux gouttes d'héliantine, puis, après le virage de celle-ci, d'une goutte de

phthaléine. On fait ensuite couler l'alcali normal contenu dans une burette.

Supposons, pour plus de généralité, que la liqueur contient un excès d'acide. La couleur du milieu sera d'abord rouge par l'hélanthine. Au moment où la neutralité se produira, le virage s'effectuera du rouge au jaune. On note à ce moment le volume de baryte N/10 écoulé et l'on continue à verser l'alcali. La précipitation s'effectue et le milieu devient vert opaque. Au moment où la totalité du sel est précipité, l'excès d'alcali colore la phthaléine et le milieu devient violet. Mais l'expérience a montré que le virage ainsi produit (virage direct) ne constituait pas une donnée absolument précise par suite de la formation d'une quantité variable de sous-sel de cuivre. Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, on continue l'addition en excès de l'alcali de façon à ce que son volume total soit par exemple de 20 centimètres cubes. On agite alors et l'on revient à la neutralité par l'acide chlorhydrique normal. Il se produit ainsi un deuxième virage de la phthaléine (virage en retour). Le nombre qui lui correspond s'obtient en retranchant de 20 centimètres cubes (alcali total), le volume d'acide chlorhydrique normal employé pour rétablir la neutralité.

Dans les expériences III et IV, on a porté le mélange à l'ébullition avec l'excès d'alcali, avant le virage en retour :

	I.	II.	III.	IV.
Virage de l'hélanthine.....	cc 1,4	cc 1,5	cc 1,3	cc 1,3
— de la phthaléine (direct)....	10,5	10,9	10,6	10,4
— de la phthaléine (en retour).	11,8	11,8	11,3	11,5
Différence	10,4	10,3	10,0	10,2

Il importe de remarquer que, même pour des solutions concentrées comme celles-ci, la couleur propre de la solution et celle du précipité d'hydrate d'oxyde de cuivre ne contrarient pas la netteté des virages. Seules, les teintes sensibles sont modifiées. Après ébullition, il se fait de l'oxyde de cuivre noir dont l'opacité marque la couleur ; mais avec un peu d'habitude, en laissant reposer la liqueur, le virage s'aperçoit nettement sans qu'il soit nécessaire de filtrer.

Le titrage direct donne ici un déficit dans le même sens que pour le zinc. Le titrage en retour est nécessaire pour l'exactitude.

II. -- *Liqueurs décimes.*

5. On a préparé une liqueur décime en dissolvant 3^{gr},175 de cuivre pur dans l'acide nitrique et étendant à un litre. La liqueur a été vérifiée par l'analyse pondérale.

Héliantine. — 20 centimètres cubes de la liqueur décime de cuivre ont été précipités par la baryte et le précipité lavé et introduit dans un ballon avec son filtre. On y a ajouté 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime et deux gouttes d'héliantine. Pour revenir à la neutralité, il a fallu ajouter en liqueur alcaline décime :

	Volume d'alcali.	Acide neutralisé.
Premier essai.....	8 ^{cc} ,7	21 ^{cc} ,3
Second essai.....	8,5	21,5
Troisième essai (oxyde noir bouilli)	8,5	21,5
Quatrième essai.....	8,5	21,5

6. *Les deux indicateurs.* — 20 centimètres cubes de la même liqueur sont additionnés de deux gouttes d'héliantine, puis d'une goutte de phtaléine. On fait couler l'alcali décime.

	I.	II.	III.	IV.
Virage de l'héliantine.....	0,4 ^{cc}	0,45 ^{cc}	0,4 ^{cc}	0,35 ^{cc}
— de la phtaléine.....	17,2	17,8	18,0	17,0
Net mais non définitif.				
Addition d'une liqueur alcaline jusqu'à 30 ^{cc} et retour par HCl.....	19,8	20,10	20,7	21,0
Différence... ..	19,4	19,65	20,3	20,65

III. — *Essai alcalimétrique des sels de cuivre. Application.*

7. A. *Simplification aux méthodes d'analyse pondérale du cuivre :*
Cuivre pesé à l'état d'oxyde. — On prend une solution de nitrate de cuivre.

1° *Analyse pondérale.* — 10 centimètres cubes ont été évaporés et calcinés et ont laissé 0,409 d'oxyde de cuivre.

2° *Analyse volumétrique.* — On a précipité 10 centimètres cubes de la même solution par de la soude en excès. Le précipité a été

recueilli et bien lavé. Puis on l'a dissous dans 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique normal et l'on est revenu à la neutralité par l'alcali normal en présence de l'héliantine. Le volume d'acide normal employé à neutraliser l'oxyde de cuivre a été trouvé.

Première expérience.....	10,4 ^{gr}	correspondant à.....	0,394 ^{gr} CuO
Seconde expérience.....	10,3		0,409
Troisième expérience.....	10,3		0,409

On a l'habitude de faire bouillir le précipité d'oxyde de cuivre en présence de l'excès d'alcali. Le précipité devient noir. Il se lave plus facilement, mais les résultats ne sont pas changés.

Premier essai.....	10,4 ^{ca}	0,413 ^{gr}
Second essai.....	10,4	"

Il est donc possible, quand on dose le cuivre à l'état d'oxyde, de remplacer par un dosage alcalimétrique la dessiccation et la pesée du précipité. On peut, sans inconvénient, se dispenser de transformer par ébullition l'hydrate en oxyde anhydre.

8. *B. Cuivre pesé à l'état de sulfure.* — 20 centimètres cubes d'une solution décimorale de cuivre sont précipités par l'hydrogène sulfuré et lavés. Le précipité, avec son filtre humide, est placé dans un ballon et chauffé avec quelques gouttes d'acide nitrique. Quand la dissolution est complète, on étend d'eau et on porte à l'ébullition pour chasser tout l'acide sulfhydrique. Puis on filtre et l'on recueille un liquide contenant tout le cuivre à l'état d'azotate. On précipite alors par une solution de soude caustique, on recueille et l'on traite ce précipité comme dans la méthode précédente.

On a trouvé ainsi pour la valeur en alcali normal 21^{cc},6 correspondant à 0^{gr},086 de CuO.

La même expérience a été refaite en substituant seulement l'acide chlorhydrique à l'acide nitrique, comme dissolvant du sulfure de cuivre. La dissolution se fait bien en ajoutant quelques cristaux de chlorate de potasse.

Valeur en alcali normal 21 centimètres cubes, soit 0,084 CuO.

La substitution de l'acide sulfurique aux acides précédents n'a pas réussi. La dissolution du sulfure s'effectue mal.

9. On peut, une fois le sulfure transformé en azotate ou en chlorures, doser directement, avec les deux indicateurs, le sel dissous sans passer par la précipitation du cuivre à l'état d'oxyde. Mais un

assez fort excès d'acide ayant été nécessaire pour attaquer le sulfure, on commence à opérer, avec une solution de baryte saturée, la saturation de l'acide en excès et l'on poursuit avec l'alcali normal jusqu'au virage de l'héliantine et de la phtaléine.

10 centimètres cubes d'une solution normale de cuivre ont été précipités par l'hydrogène sulfuré et lavés. Le précipité et le filtre ont été chauffés :

I. Avec de l'acide nitrique ;

II. Avec de l'acide chlorhydrique et du chlorate de potasse.

Il est resté une assez grande quantité de soufre.

On a ensuite ajouté quelques gouttes d'héliantine et saturé presque complètement par de l'eau de baryte. Puis on a versé l'alcali normal.

	I.	II.
Le virage de l'héliantine a eu lieu à.....	cc. 3,5	cc. 10,9
— de la phtaléine (direct).....	12,5	19,8
— de la phtaléine (retour).....	13,4	20,9
Différence.....	9,9	10,0

IV. — Essai alcalimétrique du cuivre. Application à la saccharimétrie.

10. On sait que les solutions de cuivre sont employées au dosage du glucose. Le procédé volumétrique ordinaire consiste à mesurer la quantité de liqueur glucosée nécessaire pour décolorer une solution alcaline titrée de cuivre. Il est toujours difficile, quelquefois impossible d'apprécier avec exactitude le moment de la décoloration.

Quand on veut une grande précision, on opère suivant le docteur Soxhlet, en recueillant sur un petit entonnoir garni d'amiante le précipité formé par la réduction du cuivre par le glucose, le réduisant dans un courant d'hydrogène et le pesant.

Nous obtenons des résultats aussi précis et d'une façon infiniment plus rapide et plus pratique, en recueillant, comme M. Soxhlet, l'oxydure sur un entonnoir garni d'amiante, le lavant à l'eau bouillante, puis dissolvant dans l'acide nitrique et dosant le cuivre par la méthode des deux indicateurs.

11. Comme exercice, voici, en centimètres cubes de baryte décime

et en milligrammes, le poids du cuivre précipité par un même poids, 18 milligrammes de glucose, dans des conditions diverses. 18 milligrammes de glucose correspondent, d'après le tableau d'Allihn, à 34 milligrammes de cuivre.

COMPOSITION DU RÉACTIF.				DURÉE de l'ébullition.	VOLUME de baryte N/10.	POIDS de Cu corres- pondant.
CuO.	Sel de sei- gnette.	NaHO.	Eau.			
0gr,12	3gr	3gr	80gr	1 minute	cc 10,2	mgr 32,4
»	»	»	»	2 —	11,1	35,3
»	»	»	»	5 —	11,0	35,0
»	»	»	»	10 —	11,1	35,3
»	»	»	»	15 —	11,0	35,0
»	»	»	»	20 —	10,1	32,0
»	»	»	»	30 —	10,3	32,7
»	»	»	»	1 heure	8,6	27,4

Les expériences qui suivent diffèrent en ce que l'oxyde cuivreux, après cinq minutes d'ébullition, est resté en digestion avec le liquide froid.

COMPOSITION DU RÉACTIF.				DURÉE de l'ébullition.	VOLUME de baryte N/10.	POIDS de Cu corres- pondant.
CuO.	Sel de sei- gnette.	NaHO.	Eau.			
»	»	»	»	Pendant 16 h.	cc 10,4	mgr 33,0
»	»	»	»	Pendant 24 h.	9,4	29,9
»	»	»	»	<i>Idem.</i>	9,15	29,0
»	»	»	»	<i>Idem.</i>	9,3	29,5

On voit, par le tableau qui précède, que la quantité de cuivre réduit ne dépend pas uniquement du poids du glucose.

1° La durée de l'ébullition influe d'une façon qui n'est pas négligeable. M. Soxhlet fait bouillir pendant deux minutes. Au bout de ce temps, la réduction est en effet complète. Il y a peu de variation pendant les quinze premières minutes, mais ensuite, une partie du cuivre se redissout. Au bout d'une heure, la perte atteint ainsi 8 milligrammes de cuivre environ.

2° Cette action a lieu même à froid. La séparation du précipité cuivreux doit donc être faite sans attendre trop longtemps.

V. — *Essai volumétrique d'un laiton.*

12. On pèse 30 grammes de l'alliage et on dissout à chaud dans l'acide nitrique concentré. On étend à 500 centimètres cubes.

On prend ensuite 200 centimètres cubes de la liqueur acide à laquelle on ajoute un excès de soude caustique. On filtre. Le cuivre reste sur le filtre à l'état d'hydrate d'oxyde. On dissout dans 20 centimètres cubes de liqueur normale chlorhydrique et on revient à la neutralité par la baryte et l'héliantine.

Quant au zinc qui se trouve dans la solution alcaline, on sature par HCl et on précipite par le carbonate de soude. On a ainsi trouvé :

	I.	II.
Cuivre.....	^{gr} 9,1	^{gr} 9,0
Zinc.....	3,4	3,4

Seconde méthode. — On prend 20 centimètres cubes du liquide précédent et on le sature d'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre se précipite. On le recueille, on le lave et on le transforme en nitrate, puis en oxyde, qui est dosé en volume.

La solution est ensuite précipitée par le carbonate de soude et l'hydrocarbonate de zinc est dosé volumétriquement.

	I.	II.
Cuivre.....	^{gr} 9,1	^{gr} 9,1
Zinc.....	3,2	3,2

Comme vérification des résultats qui précèdent, on a pris 20 centimètres cubes de la solution (mélange de nitrate de cuivre et de zinc), on l'a additionnée d'une goutte de phtaléine et de deux gouttes d'héliantine. Puis, on a versé l'alcali normal.

Le virage de l'héliantine s'est produit à.....	^{cc} 5,0
— de la phtaléine s'est produit à.....	17,3
Différence.....	12,3

Cette différence représente la somme du cuivre et du zinc.

Comme conclusion des mesures qui précèdent, le laiton mis en présence est composé comme il suit :

Cuivre.....	288,92	^{gr} 72,23
Zinc.....	104,00	26,00
Pertes et erreurs non décomptées.....	"	1,77
		100,00

**N° 26. — Sur le dosage alcalimétrique des métaux ;
par M. H. LESCŒUR.**

Dosage de l'argent (en collaboration avec M. DEMOULIN).

1. Les propriétés du chlorure d'argent fournissent un moyen si commode et si exact de doser le métal volumétriquement, sans qu'il soit nécessaire de le séparer d'abord que la recherche de toute autre méthode semble superflue. Le dosage des sels d'argent par une liqueur alcaline peut cependant rendre des services, dans le cas notamment où, ayant cette dernière de titre certain, on ne posséderait pas de solutions titrées de chlorure de sodium.

On pouvait craindre *a priori* que la couleur foncée de l'oxyde d'argent empêchât de voir nettement le virage des indicateurs et compliquât l'opération en nécessitant des filtrations. Mais l'expérience a montré que ces difficultés ne sont pas insurmontables. Le précipité se rassemble très vite, laissant un liquide clair, dont la coloration s'apprécie sans peine. Il est pourtant préférable d'employer le virage en retour pour apprécier la fin de la précipitation.

Voici les données relatives à ce dosage :

I. — Liqueurs décimes.

2. La faible solubilité des sels d'argent ne permet pas ici l'emploi de solutions normales.

Les solutions alcaline et acide s'équivalaient exactement et avaient le titre théorique.

La solution d'argent a été préparée en dissolvant 10^{gr},8 d'argent dit pur dans l'acide nitrique et étendant à un litre. Il y avait une trace de cuivre.

3. *Dosage pondéral.* — 200 centimètres cubes ont été précipités par l'acide chlorhydrique et le précipité, recueilli, lavé, séché et chauffé jusqu'à commencement de fusion, pesait 0^{gr},271, soit 3^{re},204 d'Ag au lieu de 0,208.

4. *Dosage volumétrique : premier essai.* — 10 centimètres cubes sont précipités par un léger excès de soude caustique ; le précipité lavé a été, avec le filtre, mis en digestion avec 20 centimètres cubes d'une solution décime d'acide nitrique. On ajoute 2 gouttes d'héliantine et l'on revient à la neutralité avec la baryte décime. Il a fallu :

Premier essai.....	cc 8,4
Second essai.....	8,6
Troisième essai.....	8,5

en moyenne $8^{\text{cc}},5$, nombre trop élevé. En effet, l'acide nitrique saturé est $20 - 8,5 = 11^{\text{cc}},5$ au lieu de 10.

Nous avons recherché si l'excès constaté ne provenait pas du filtre.

Deux filtres ont été agités avec 20 centimètres cubes de la liqueur décime d'acide nitrique, puis on est revenu à la neutralité avec la baryte décime en présence de l'orangé.

Il a fallu $18^{\text{cc}},8$ au lieu de 20 centimètres cubes, soit $1^{\text{cc}},2$ pour deux filtres ou $0^{\text{cc}},6$ par filtre.

Cette correction ramène à $10^{\text{cc}},9$ la valeur en baryte N/10 de nos 10 centimètres cubes de liqueur normale d'argent; résultat encore trop élevé. L'erreur provient sans doute d'un peu de potasse retenue avec opiniâtreté par l'oxyde d'argent.

Le procédé n'est donc pas recommandable, même en employant les filtres lavés à l'acide.

5. Deuxième essai. — 10 centimètres cubes de la solution décimale sont précipités par la soude caustique et le précipité est recueilli sur un petit entonnoir garni d'amianté et lavé. On dissout ensuite dans l'acide nitrique étendu et l'on évapore au bain-marie à sec.

On dissout alors dans l'eau, on ajoute une goutte de phtaléine et l'on verse la solution de baryte décime.

Le virage direct n'ayant pas été facilement visible, on a ajouté un excès d'eau de baryte, en tout 15 centimètres cubes.

Il a fallu, en retour, avec l'acide nitrique N/10, $5^{\text{cc}},4$ pour le virage.

La différence, soit $15 - 5,4 = 9^{\text{cc}},6$, représente l'argent $0^{\text{gr}},104$.

Il importe de remarquer que, le virage une fois effectué, la solution ne tarde pas à se colorer de nouveau en rose pâle, ce que nous attribuons à la propriété que possède l'oxyde d'argent d'être légèrement soluble. Sa solution agit comme celle d'un alcali extrêmement étendu.

6. Troisième essai. — 10 centimètres cubes de la même solution sont additionnés de 1 goutte de phtaléine et de 2 gouttes d'héliantéine.

Virage de l'héliantéine.....	$0^{\text{cc}},2$
— de la phtaléine.....	$9,7$
Différence.....	$9,5$

ce qui correspond à $9,5 \times 10,3 = 103$ milligrammes d'argent.

Il est parfois difficile de voir le virage, à cause de la teinte foncée que l'oxyde d'argent communique au liquide au moment de sa précipitation. On dépasse alors le virage et, sans qu'il soit nécessaire de filtrer, on revient à la neutralité avec une solution décime d'acide nitrique.

7. 10 centimètres cubes de la même solution ont été ainsi traités :

	Baryte N/10.
Virage de l'héliantine.....	0,2 ^{cc}
On ajoute en tout.....	15,0

Puis on revient avec de l'acide nitrique décime.

Le virage en retour se produit très nettement à 5^{cc},4, soit en baryte décime $15 - 0,2 - 5,4 = 9^{\text{cc}},4$.

La même observation que dans l'essai précédent s'applique ici. Après un virage des plus nets, la liqueur reprend lentement une légère teinte rose due à la solubilité de l'oxyde d'argent. On ne doit pas tenir compte de ce signe d'une légère alcalinité et, en pratique, cela ne présente aucune difficulté.

II. — Application. Essai d'un alliage monétaire.

8. On a dissous une pièce de 1 franc dans l'acide nitrique et étendu à 500 centimètres cubes. La pièce pesait 4^{gr},830.

20 centimètres cubes de la solution sont additionnés de 2 gouttes d'héliantine, puis on verse la solution décime alcaline et l'on note le virage de l'héliantine. On continue ensuite l'addition d'alcali, après avoir ajouté une goutte de phtaléine. On dépasse le virage de la phtaléine sans le noter et on ajoute de l'alcali en excès, un volume total connu, 40 centimètres cubes par exemple d'alcali N/10. On revient ensuite à la neutralité au moyen d'une liqueur titrée d'acide nitrique.

Pour bien apercevoir le virage, nous avons filtré. L'opération se fait à chaud et sans perdre de temps. On obtient ainsi un liquide clair dans lequel le virage se voit sans difficulté.

Sans doute, avec de l'habitude, on pourrait éviter la filtration, car le virage de la phtaléine s'aperçoit dans la liqueur, même en présence de l'oxyde d'argent ; mais quand nous avons essayé de procéder ainsi, nous avons constamment éprouvé un déficit que nous attribuons au retard que nous avons mis à apprécier le virage. Nous avons ainsi trouvé :

	AVEC FILTRATION.		SANS FILTRATION.	
	Baryte N/10.	Soude N/10.	Baryte N/10.	Soude N/10.
Virage de l'héliantine.....	cc 8,3	cc 8,2	cc 8,3	cc 8,5
— de la phtaléine (en retour).....	33,8	33,4	32,6	32,9
Différence	25,5	25,2	24,3	24,4

9. Ces données expriment la somme des deux métaux. On peut maintenant doser le cuivre isolément (ou plus exactement les métaux non précipitables à l'état de chlorures). Pour cela, on prend de nouveau 20 centimètres cubes de la liqueur primitive et on y ajoute un excès d'une solution neutre de sel marin. On titre aux deux indicateurs avec une solution alcaline décime. On a trouvé ainsi :

	Baryte N/10.	Soude N/10.
Virage de l'héliantine.....	cc 8,6	cc 8,5
— de la phtaléine (en retour).....	18,6	18,6
Différence	10,0	10,1

10. Mais il n'est pas nécessaire d'opérer sur une nouvelle prise de liquide. Le produit qui a servi à la première opération sans filtration peut être employé. Il suffit d'ajouter de l'acide chlorhydrique, de façon à rendre le milieu acide, ce qui se voit par la coloration rouge de l'héliantine. On verse alors l'alcali décime et l'on observe les virages :

	Baryte N/10.	Soude N/10.
Virage de l'héliantine.....	cc 11,2	cc 4,2
— de la phtaléine (en retour).....	21,2	14,3
Différence	10,0	10,1

Ces nombres expriment le cuivre.

En supposant l'alliage au titre de 835/1000, l'essai contiendra :

Argent.....	4,033 ^{gr}	correspondant à 382,7 ^{cc} de liqueur N/10....	15,3 ^{cc}
Cuivre... ..	0,797	251,0	10,0
	4,830	633,7	25,3

Nous trouvons :

Argent.....	15,3
Cuivre.....	10,05
	25,35

N° 27. — Les Méthodes de dosage du phosphore et du soufre, dans le fer, l'acier et la fonte; par M. Maurice LUCAS.

Les résultats contenus dans les deux tableaux ci-joints montreront que des différences bien nettes existent entre quelques séries de méthodes, mais que ces différences sont dues à des imperfections communes dans chaque série et dont il a été facile de se rendre compte. Par contre, bien des méthodes diffèrent par des conditions qui ne paraissent modifier en rien les résultats des analyses ordinaires.

Enfin, il est toujours possible, en définissant suffisamment les conditions, d'obtenir, au moyen d'une même méthode, des résultats pratiquement identiques.

I. — Phosphore.

Toutes les méthodes dans lesquelles l'acide phosphorique est précipité par le molybdate d'ammonium, en présence d'acide chlorhydrique ou de chlorures, toutes ces méthodes donnent des résultats trop faibles : le phosphomolybdate y reste en partie dissous. La présence des acides azotique et sulfurique paraît indifférente, dans les limites où les emploient les différents auteurs.

Une autre cause d'erreur, assez générale, provient de l'insuffisance de réactif molybdique employé à la précipitation : en présence du fer, un grand excès est nécessaire, et, sans aller aussi loin que Dudley, qui conseille de saturer l'oxyde de fer d'acide molybdique avant de songer à précipiter l'acide phosphorique, nous avons reconnu qu'une proportion de 3 parties d'acide molybdique, pour 2 de fer dissous, est suffisante et presque toujours nécessaire; elle ne dispense pas d'ajouter des sels ammoniacaux et d'élever à 80° la température.

Toutes les méthodes dont nous donnons les résultats ont été corrigées dans ce sens, afin de simplifier la comparaison des autres facteurs.

Dans les séparations de l'acide phosphorique par entraînement avec l'acétate basique de fer, méthodes dont l'emploi est commode en présence de l'arsenic, il est nécessaire : 1° De définir les proportions de fer nécessaires à cet entraînement, environ 3 ou 4 fois plus que l'acide phosphorique présent n'en peut saturer;

2° De revenir, par évaporation, à une liqueur exclusivement azotique, avant d'ajouter la liqueur molybdique; mais on peut toujours éviter cette évaporation par l'emploi de la liqueur magnésienne (méthode de Blair).

II. — Soufre.

Dans les méthodes que nous avons essayées, il y a deux choses à considérer :

- 1° Le mode de dégagement de l'acide sulfhydrique;
- 2° Son dosage.

A. En général, l'attaque du métal par l'acide chlorhydrique ou par un mélange d'acides chlorhydrique et sulfurique met en liberté tout le soufre; mais pour que tout ce soufre soit à l'état d'acide sulfhydrique, il est nécessaire de faire passer les gaz dans un tube chauffé au rouge; l'attaque directe du métal dans le tube chauffé au rouge donne les mêmes résultats. Mais l'acide sulfurique seul donne des résultats plus faibles.

B. L'oxydation du soufre et le dosage de l'acide sulfurique donnent des résultats certains; on peut également employer avec certitude le titrage par réduction, en observant les précautions indiquées par M. Campredon, pour éviter l'instabilité de l'acide sulfhydrique, ou encore le dosage colorimétrique du plomb précipité par l'acide sulfhydrique, en tenant compte des conditions que nous avons indiquées (*Bull. Soc. chim.*, 15 janvier 1896 et note ci-jointe sur l'application au dosage du soufre dans l'acier).

La pesée du sulfure n'est ni certaine ni sensible; de même pour le dosage du métal précipité. Quand on reçoit directement dans l'azotate d'argent les gaz dégagés par l'attaque de l'acide sulfurique, on précipite une proportion d'argent qui paraît plutôt fonction du carbone et du phosphore que du soufre. Il est vrai que cet inconvénient est évité, en général, par l'emploi du tube au rouge; mais encore ne saurait-on employer le dosage de l'argent ou la numération de boules titrées, puisque dans ce cas l'acide sulfu-

TABLEAU I.

Résultats comparatifs de l'emploi des différentes méthodes de dosage du phosphore dans le fer, la fonte et l'acier.

AUTEURS.	EXPOSÉ DES MÉTHODES.	FER.		FONTE.		ACIER.	
		Phosphomolybdate d'ammoniaque.	Pyrophosphate de magnésie.	Phosphomolybdate d'ammoniaque.	Pyrophosphate de magnésie.	Phosphomolybdate d'ammoniaque.	Pyrophosphate de magnésie.
Meincke et Wood, <i>Revue des mines et de la métallurgie</i> , p. 239.	Attaque par l'acide azotique, évaporation en présence d'acide sulfurique; oxydation par l'acide chromique.	"	"	"	"	0,063 0,0635	"
Ad. Carnot, <i>Ann. des mines</i> , oct. 1885.	La solution sulfurique précédente est évaporée à sec et le résidu chauffé à 125°; la silice est filtrée, puis oxydation par l'acide chromique; double précipitation du phosphomolybdate d'ammoniaque.	0,36 0,36	0,368	0,674 0,682	0,671 0,692	0,062 0,062	"
Dudley, <i>Railroad and Eng. Jour.</i> , décembre 1892.*	Attaque par l'acide azotique, oxydation par le permanganate de potassium; précipitation à 85° en vase clos; agiter, sans chauffer.	0,38 0,373 0,375	0,38 0,37	"	"	0,060 0,062 0,061	0,060 0,062 0,061
Stockmann, <i>Frédéricite</i> , p. 943.	Attaque par l'acide azotique; évaporation et chauffage à haute température en présence d'azotate d'ammoniaque; reprise par l'acide chlorhydrique, déplacé ensuite par évaporation en présence d'acide azotique.	0,38 0,384	0,374 0,374	0,712 0,69	0,71	0,0632 0,0632	0,0613 0,0612
Steed et Cook, <i>Arnold. Steel Works Analysis</i> , 1886.	Attaque par AzO^3H ; addition de HCl et ébullition; précipitation de Fe^2O^3 par AzH^3 ; redissous par AzO^3H .	"	"	"	"	0,045	"
Agthe, <i>[Post-Trailé d'analyse]</i> ,	Attaque par AzO^3H , évaporation; addition de HCl, évaporation, addition d'ammoniaque en excès; Fe^2O^3 est redissous par AzO^3H .	"	"	"	"	0,0515	"

Auteurs et sources.	Procédés.	Méthode.	Méthode.	Méthode.	Méthode.
Bastinow et Mandl, <i>Proc.</i> , loc. cit., p. 220.	Attaque par AsO_3H_3 , évaporation à sec; deuxième évaporation en présence de HCl ; le résidu repris par HCl est précipité directement.	»	»	»	0,0540
Sauerstein et Finkner, <i>Wedding</i> , p. 708.	La solution azotique est évaporée en présence de HCl ; réduction du fer par le bisulfite d'ammoniaque en liquide neutre; addition d'acides chlorhydrique et acétique, d'acétate d'ammoniaque, de perchlorure de fer; le précipité est redissous après dilution dans HCl et additionné de 2 gr. d'acide citrique et d'ammoniaque; la liqueur est traitée par la mixture magnésienne; le premier pyrophosphate est traité par HCl et reprecipité.	»	»	»	0,0833
Andrew A. Blair, <i>Frédéricks</i> , p. 444.	Attaque par AsO_3H_3 ; évaporation et calcination; repris par HCl , le fer est réduit par SO_2H_2 en liquide neutre. Addition de perchlorure et d'acétate d'ammoniaque; filtration, dissolution du précipité dans HCl , évaporation à 5 centimètres cubes, addition de 15 grammes d'acide citrique et d'ammoniaque; précipitation par la magnésie.	»	»	»	0,049
Arnold et Milley, <i>Arnold</i> , loc. cit., p. 122.	Les 5 centimètres cubes précédents sont traités par AsO_3H_3 puis par AsO_3H_3 .	0,44 0,34	»	»	»
Milley.	Attaque par l'acide azotique, évaporation en présence d'acide chlorhydrique; précipitation en présence des deux acides.	0,38 0,369 0,368 0,357	»	»	0,063
Laboratoire du Creusot. Gindl, <i>Frédéricks</i> , p. 945.	Séparation du fer par le perchlorure de fer; fusion du mélange dans $\text{KOH} + \text{ClO}_2\text{K}$; la masse traitée par HCl est débarrassée de SO_4H_2 par BaCl_2 , puis Ba séparé par SO_4H_2 en excès.	»	»	»	»
Boussingault et Wüster, <i>Ann. des mines</i> , oct. 1855.	Fusion dans le carbonate de soude du résidu de l'attaque par AsO_3H_3 ; séparation de la silice et précipitation en liquide azotique.	»	»	»	»
Kessler, <i>Frédéricks</i> , loc. cit. Plesani, <i>C. R.</i> de 1901. Eggerts, <i>Wedding</i> , loc. cit.	Séparation du fer par le ferrocyanure de potassium. Titration volumétrique par MnO_4K après réduction de l'acide molybdique par le zinc. Mesure du précipité tassé par la force centrifuge, pour un (hauteur 27 mm, 5. même échantillon :	0,32 0,37 0,37 »	»	»	0,041 0,043 0,062 0,0615 »

TABLEAU II.

Résultats comparatifs de l'emploi des méthodes de dosage du soufre dans le fer, la fonte et l'acier par dégagement de l'acide sulfhydrique.

AUTEURS.	EXPOSÉ DES MÉTHODES.	MODOI DE DÉGAGEMENT DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE.											
		Chaufrage du métal dans un tube au rouge			Attaque du métal par l'acide chlorhydrique.			Attaque par l'acide chlorhydrique et passage des gaz dans un tube chauffé au rouge.			Attaque par l'acide sulfurique au dixième.		
		Fer.	Fonte.	Acier.	Fer.	Fonte.	Acier.	Fer.	Fonte.	Acier.	Fer.	Fonte.	Acier.
Trévisius et Johnston, <i>Welding, Ausführliches Handbuch des Eisenhüttenkunde</i> , 1892, p. 690.	Attaque par l'acide chlorhydrique dans un courant d'hydrogène; oxydation de H ₂ S par Br; dosage de SO ₂ H ⁺ par la baryte.	"	"	"	0,025 0,098	0,081 0,081 0,031	0,020 0,032 0,031	"	"	"	"	"	"
Drown, <i>Ann. des mines</i> , oct. 1895.	Oxydation de H ₂ S par MnO ₂ K; le reste comme dans la méthode précédente.	"	"	"	"	0,081 0,081	"	"	"	"	"	"	"
Classen et Bauer, <i>Ann. des mines</i> , 1895.	Oxydation de H ₂ S par l'eau oxygénée.....	"	"	"	"	0,081	"	0,083 0,083	"	"	"	"	"
Dewary et Marrel, <i>Ann. des mines</i> , oct. 1895.	Pesée du sulfure de cadmium précipité en liqueur ammoniacale.	"	"	"	"	0,084	"	"	"	"	"	"	"

Nivol. Ducroisier, t. 2, p. 305.	Hydrogénation au "catalyseur" ou "catalyst", oxydation et précipitation par le chlorure de baryum.																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																										
-------------------------------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

rique seul peut être employé et qu'il est prouvé qu'il donne des résultats incomplets; l'attaque directe dans le tube est nécessaire.

Si l'on a à analyser des aciers doux, peu sulfurés, on peut, sans inconvénient appréciable, supprimer le chauffage des gaz au rouge; la méthode colorimétrique est alors la plus rapide et la plus sensible.

N° 28. — Application de la méthode de dosage colorimétrique du plomb au dosage du soufre dans le fer, l'acier et la fonte; par M. Maurice LUCAS.

Nous avons décrit (*Bull. Soc. chim.*, 15 janvier 1896) un procédé rapide et très sensible de dosage du plomb, dans les teneurs inférieures à 5 milligrammes.

On utilise la coloration que prend momentanément le sulfure de plomb au moment de sa formation et on la compare à des solutions connues.

Ce procédé peut être appliqué au dosage du soufre dans les composés du fer; l'hydrogène sulfuré provenant de l'attaque du métal par un acide précipite le plomb équivalent pour équivalent.

Description de l'appareil. — L'appareil employé se compose d'un ballon d'attaque A, de 200 centimètres cubes, surmonté d'un réfrigérant R, et suivi d'un tube de porcelaine T, chauffé au rouge, et enfin d'un tube d'Osmond *bb'* composé de deux boules; le ballon est surmonté également d'un entonnoir E, marqué de deux traits, à 50 et 100 centimètres cubes; un tube muni d'un robinet plonge au fond du ballon et y amène de l'hydrogène pur; tout le caoutchouc employé est désulfuré.

Dégagement de l'acide sulfhydrique. — Ayant placé 1 gramme de métal dans le ballon, on chasse l'air par un courant d'hydrogène et l'on fait couler par l'entonnoir 50 centimètres cubes d'acide sulfurique au dixième et 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu de moitié d'eau (M. Campredon).

On chauffe pour régler l'attaque, qui se termine à une température voisine de l'ébullition; les vapeurs d'acide chlorhydrique sont en majeure partie retenues par le réfrigérant.

Dans cette opération, il faut isoler *tout* le sulfure et *rien* que le sulfure.

Pour réaliser la première condition, il est prudent de ne pas employer, même dissous dans la potasse, l'acétate ou l'azotate de plomb; la moindre trace d'air suffit à oxyder l'acide sulfhydrique ou le sulfure; l'oxyde de plomb dissous dans la potasse et filtré,

conserve plus facilement le sulfure de plomb, ce qui ne dispense pas d'opérer dans une atmosphère d'hydrogène. Le tube de Rollet sera rempli d'une solution semblable, contenant environ 2 grammes de plomb par litre.

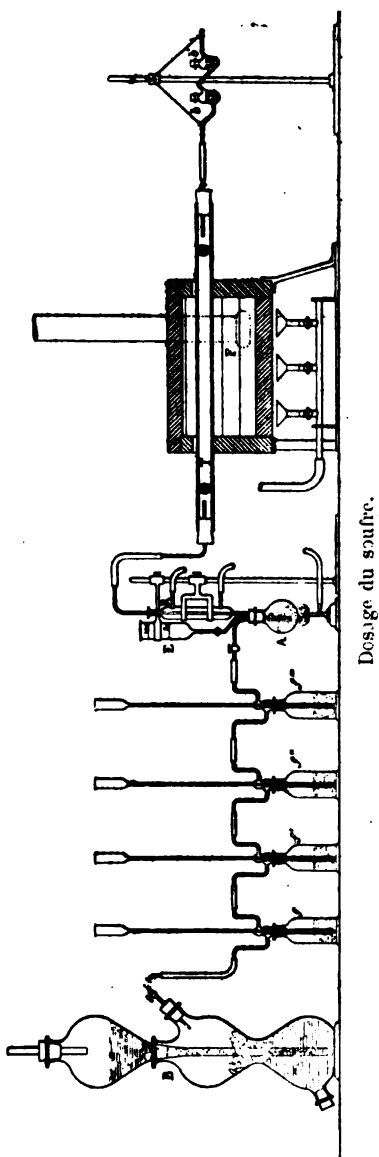
Dosage du plomb. — La filtration du sulfure de plomb est suivie d'un lavage à l'eau froide, destiné à éliminer les sels de plomb solubles dans l'eau et la potasse; le sulfure reste ensuite, pendant quelques minutes, au contact d'une solution d'acide acétique qui dissout le carbonate (ce mode de lavage est obtenu au moyen d'un robinet placé sur la tige de l'entonnoir), second lavage jusqu'à disparition de l'acidité du liquide filtré. Le tube de Rollet est lavé comme le filtre. Ces opérations doivent être faites, autant que possible, peu de temps après le dégagement.

Le sulfure est redissous sur le filtre et dans le tube de Rollet, par 1 ou 2 centimètres cubes d'acide azotique de densité 1,4 et lavé à l'eau bouillante; l'acide y est neutralisé par la soude à 30 0/0, mesurée dans une burette de Mohr. Ajouter un excès de 2 gouttes.

Suivant la teneur approximative jugée d'après l'apparence du sulfure, on étend à un volume représentant environ 0^{sr},001 de plomb par 50 centimètres cubes.

On ajoute 5 gouttes de sulphydrate d'ammoniaque, et on mélange.

Les types sont pris sur une solution d'azotate neutre de plomb (contenant 1 gramme de plomb par litre), ils sont additionnés



d'azotate de soude en volume égal à la soude versée précédemment, puis de 2 gouttes de soude; ils sont étendus au même volume et traités par le sulphydrate d'ammoniaque.

Pour se correspondre en volume, les solutions précédentes doivent contenir : celle de soude, 300 grammes par litre; celle d'azotate de soude, 638 grammes par litre.

Avec ces solutions, on obtient des liqueurs colorées absolument identiques, sauf pourtant en ce qui concerne l'acide sulfurique provenant du sulfure et qui modifie quelquefois légèrement les colorations, en augmentant leur intensité.

Cette analyse dure une heure et demie; mais si les échantillons sont nombreux, on peut faire fonctionner ensemble deux appareils, opérer d'abord tous les dégagements et faire ensuite tous les essais colorimétriques; l'attaque de 1 gramme n'est pas longue, des traces d'air ne gênent pas sensiblement; on peut faire ainsi jusqu'à 15 essais en huit heures.

Les résultats sont très constants; ainsi, un même échantillon d'acier a toujours donné 0,018; un échantillon de fer 0,026, 0,025, 0,026; un échantillon de fonte 0,080 à 0,085.

La sensibilité est de 5 0/0 environ. On emploiera cette méthode de préférence pour les métaux purs; c'est ainsi que, pour le fer pur de Suède, nous avons obtenu plusieurs colorations identiques correspondant à 0,0011 0/0 à 0,0001 0/0 près, sur une prise d'essai de 10 grammes. Ordinairement, 1 gramme suffit et, pour les métaux sulfureux, 0^{gr},100.

Parry avait déjà proposé une méthode analogue : il recevait l'acide sulphydrique dans l'acétate de plomb et comparait directement les colorations; mais, pour avoir des types dans ces conditions, il faudrait les préparer simultanément et de la même manière, et encore risquerait-on le plus souvent de ne pas les avoir au degré de dilution commode, ou même d'avoir une partie du précipité déjà rassemblé, ce qui est une condition très défavorable pour comparer des teintes.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Succession des poids atomiques des corps simples ; DELAUNEY (*C. R.*, t. 123, p. 600). — On peut ranger les poids atomiques en quatre classes, suivant qu'ils sont des multiples de 4 ou des multiples de 4 plus 1, 2 ou 3.

PREMIÈRE CLASSE. — *Poids atomiques multiples de 4.*

Les poids atomiques multiples de 4 sont contenus dans le tableau ci-après :

4	12 Carbone.	4	92 Cérium.	4	172 Gadolinium.
8	16 Oxygène.	8	96 Molybdène.	8	176 Ytterbium.
4	24 Magnésium.	8	104 Rhodium.	8	184 Tungstène.
4	28 Silicium.	4	108 Argent.	4	188 —
4	32 Soufre.	4	112 Cadmium.	4	192 Iridium.
8	40 Calcium.	8	120 Antimoine.	8	200 Mercure.
4	44 Scandium.	4	124 —	4	204 Thallium.
4	48 Titane.	4	128 —	4	208 Bismuth.
4	52 Chrome.	4	132 Cæsium.	4	212 —
4	56 Fer.	4	136 —	4	216 —
24	80 Brome.	24	160 Gadolinium.	24	240 Uranium.

Il est à remarquer que les nombres portés dans ce tableau sont obtenus de la même façon dans chaque colonne, soit en ajoutant successivement, à partir de chaque tête de colonne, les nombres : 4, 8, 4, 4, 8, 4, 4, 4, 4, 24.

La première tête de colonne étant 12, les deux autres se succèdent de 80 en 80.

Le tableau présente des lacunes provenant probablement de corps simples encore ignorés ou à poids atomiques mal déterminés.

DEUXIÈME CLASSE. — *Poids atomiques multiples de 4 plus 3.*

Les poids atomiques de la deuxième classe paraissent suivre la même succession que ceux de la première, mais en partant de 7 au

lieu de 12. Le tableau ne comporte que deux colonnes :

4	7 Lithium.	4	87 Strontium.
8	11 Bore.	8	91 —
4	19 Fluor.	8	99 —
4	23 Sodium.	4	103 Ruthénium.
4	27 Aluminium.	4	107 —
8	35 Chlore.	8	115 —
4	39 Potassium.	4	119 —
4	43 —	4	123 —
4	47 —	4	127 Iode.
4	51 Vanadium.	4	131 —
24	75 Arsenic.	24	135 —

Il est à remarquer que certains corps dont les poids atomiques sont des multiples de 4 plus 3 ne figurent pas dans ce tableau. Ce sont : le phosphore (31), le manganèse (55), le cobalt et le nickel (59), le cuivre (63), le sélénium (79), le lanthane (139), le thulium (171), l'osmium (195), le plomb (207) et le thorium (231). D'autre part, on constate dans le tableau de nombreuses lacunes. Or, celles-ci semblent correspondre à des corps qui, ne pouvant subsister, se sont décomposés chacun en deux autres qui se trouvent être précisément ceux dont on vient de signaler l'absence. En effet :

$$\begin{aligned}
 2 \times 43 &= 31 (\text{Pb}) & + & 55 (\text{Mn}) \\
 2 \times 47 &= 31 & + & 63 (\text{Cu}) \\
 2 \times 91 &= 79 (\text{Se}) & + & 103 (\text{Ru}) \\
 2 \times 99 &= 59 (\text{Co, Ni}) & + & 139 (\text{La}) \\
 2 \times 107 &= 7 (\text{Li}) & + & 207 (\text{Pb}) \\
 &= 19 (\text{Fl}) & + & 195 (\text{Os}) \\
 2 \times 115 &= 59 (\text{Co, Ni}) & + & 171 (\text{Tu}) \\
 2 \times 119 &= 7 (\text{Li}) & + & 231 (\text{Th})
 \end{aligned}$$

TROISIÈME CLASSE. — *Poids atomiques multiples de 4 plus 2.*

12	2 Hélium.
56	14 Azote.
20	70 Gallium.
16	90 Yttrium ou Zirconium.
20	106 Palladium.
56	126 Tellure.
20	182 Tantale.
	194 Platine.

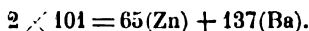
A remarquer la série symétrique des différences

12, 56, 20, 16, 20, 56, 12.

QUATRIÈME CLASSE. — *Poids atomiques multiples de 4 plus 1.*

56	{	9 Glucinium.
20		65 Zinc.
16	{	85 Rubidium
20		101 —
56	{	121 —
		177 —

Le baryum (137) paraît être fourni par la décomposition du corps 101



Il est un certain nombre de corps qui ne se trouvent mentionnés dans aucune des classes précédentes. Ce sont d'abord quelques corps peu connus : l'argon, l'erbium, l'holmium, le néodyme, le praséodyme et le terbium ; puis des corps comme le didyme, l'iridium et le niobium, dont le poids atomique n'est pas encore fixé, enfin l'or et l'étain.

P. ADAM.

Uniformité de la répartition de l'argon dans l'atmosphère ;
Th. SCHLÖESING fils (*C. R.*, t. 123, p. 696). — Des dosages effectués sur de l'air prélevé dans les lieux les plus divers et pendant une campagne de la *Princesse-Alice* ont montré que la teneur de l'air en argon est partout de même : le rapport

$$\frac{\text{argon}}{\text{argon} + \text{azote}} = 0,01184.$$

La plus grande différence observée avec la moyenne est d'environ 1/300.

On peut donc conclure que l'argon est, comme l'oxygène et l'azote, uniformément distribué dans l'atmosphère. P. ADAM.

Sur les densités de l'azote, de l'oxygène et de l'argon et la composition de l'air atmosphérique ;
A. LEDUC (*C. R.*, t. 123, p. 805). — La découverte de l'argon est venue modifier légèrement un certain nombre de résultats numériques publiés antérieurement, poids atomiques, volumes moléculaires, et en première ligne la densité de l'azote [voir les travaux de l'auteur sur le même sujet, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 7, p. 144, 742].

On s'est adressé aux méthodes suivantes pour avoir de l'azote pur :

1° Décomposition de l'azotite d'ammonium par la chaleur. Le gaz obtenu est fortement mélangé d'oxyde d'azote et de gaz ammoniac; il est purifié par une longue colonne de cuivre suivi d'oxyde de cuivre, portée à l'incandescence.

2° Décomposition de l'azotate d'ammonium par la chaleur. Le protoxyde d'azote impur ainsi obtenu est traité comme ci-dessus.

3° Décomposition du bioxyde d'azote par le cuivre incandescent.

4° Décomposition du gaz ammoniac par l'oxyde de cuivre incandescent. Cet oxyde est suivi d'une colonne de cuivre qui a pour but de décomposer les oxydes de l'azote produits dans l'action précédente.

Dans tous les cas, l'azote obtenu traverse, avant de se rendre au ballon à densités, une colonne à potasse et une autre à ponce sulfurique, puis un tube en U chargé d'anhydride phosphorique.

Le vide est fait dans tous les appareils, avant l'opération, afin d'éviter la présence de l'argon.

La moyenne des expériences, toutes corrections faites, a donné pour densité de l'azote, par rapport à l'air, 0,96717, la dernière décimale pouvant être trop forte.

Pour l'oxygène, les recherches précédentes avaient donné 1,10506 (électrolyse d'une solution de potasse).

En décomposant par la chaleur le permanganate de potassium et purifiant le gaz par la potasse, la ponce sulfurique et l'anhydride phosphorique, on trouve 1,10527.

En préparant encore l'oxygène par l'électrolyse d'une solution de potasse, mais le purifiant en le faisant passer sur une longue colonne d'oxyde de cuivre portée au rouge sombre, on trouve 1,10521. L'auteur admet 1,10523.

M. Schlœsing fils a trouvé pour la proportion de l'argon dans l'azote atmosphérique 0,0119.

Désignons par d , d' et x les densités de l'azote chimique, de l'azote atmosphérique et de l'argon. On a ($d' = 0,97203$)

$$d' = 0,0119x + (1 - 0,0119)d.$$

On en tire

$$x = 1,376,$$

ou par rapport à l'hydrogène, 19,80 au lieu de 19,9 admis jusqu'ici.

Il en résulte que le litre d'oxygène, sous une pression d'une

atmosphère, pèse 1^{er},4293, le litre d'azote pèse 1^{er},2507 et le litre d'argon 1^{er},780.

Enfin la composition de l'air atmosphérique desséché et dépouillé de son acide carbonique est

	Azote.	Oxygène.	Argon.
En poids.....	75,5	23,2	1,3
En volumes.....	78,06	21,0	0,94

P. ADAM.

Action de l'acide sulfurique et de l'iode sur l'acide iodique;
Paul CHRÉTIEN (*C. R.*, t. 123, p. 814). — L'acide iodique est soluble dans l'acide sulfurique qui en dissout 1/5 de son poids à 200°. Cette dissolution ne s'effectue pas sans un léger dégagement d'oxygène, et la liqueur refroidie donne des cristaux un peu colorés. Mais en versant le liquide chaud dans une capsule contenant de l'acide azotique fumant, on obtient des cristaux parfaitement incolores qui, desséchés sur la porcelaine poreuse, contiennent 97 à 98 0/0 d'anhydride iodique, le reste étant de l'acide sulfurique interposé. En pulvérisant la masse, l'essorant et la séchant, on obtient l'anhydride iodique pur.

Si l'on porte à 250° la dissolution sulfurique de l'acide iodique, celui-ci se décompose, il se dégage de l'oxygène et la liqueur se colore en jaune. Par refroidissement, on obtient un dépôt jaune et amorphe. La composition de cette poudre n'est pas constante, mais toujours, en présence de l'eau, elle se décompose brusquement en donnant de l'iode, de l'acide iodique et de l'acide sulfurique.

Si l'on pousse la réaction à chaud jusqu'à production d'abondantes vapeurs d'iode, la liqueur obtenue est noire; elle ne laisse d'abord rien déposer en se refroidissant, mais au bout de quelques jours, il se forme des cristaux jaunes et la liqueur se décolore; mais cette séparation demande plusieurs mois.

L'iode est très peu soluble dans l'acide sulfurique, mais il s'y dissout au contraire très bien à la faveur de l'acide iodique. Lorsque dans une dissolution sulfurique chaude de ce dernier acide on introduit de l'iode en excès, elle noircit fortement et peu à peu se forment des cristaux jaunes identiques à ceux dont il vient d'être question.

Ces cristaux ont été débarrassés avec le plus grand soin de l'acide sulfurique retenu mécaniquement et analysés de la façon suivante :

Projetés dans l'eau, ils se décomposent instantanément en donnant de l'iode, de l'acide iodique et de l'acide sulfurique; dans la

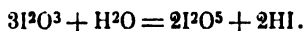
liqueur bouillante, on faisait passer un courant d'hydrogène, l'iode distillait et était recueilli dans une solution d'iodure de potassium.

Dans le liquide incolore, on introduisait ensuite du zinc et un excès d'acide phosphorique; l'acide iodique était réduit et l'iode était distillé et dosé comme précédemment.

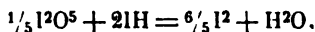
L'acide sulfurique restait dans la liqueur, il était pesé à l'état de sulfate de baryum.

Enfin, l'eau que contiennent ces cristaux était dosée à part. La matière était chauffée jusqu'à décomposition complète dans un tube de verre au contact de la litharge, une colonne de cuivre retenait l'iode, l'eau était recueillie dans un tube à ponce et pesée.

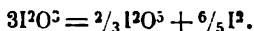
Les nombres obtenus conduisent à la formule $\text{SO}^3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O} \cdot \text{I}^2\text{O}^3$. Il faut admettre que l'acide iodique donne dans l'eau la même réaction que l'anhydride chloreux ou les chlorites



Puis l'acide iodique et l'acide iodhydrique réagissent pour donner



D'où finalement



D'après cette équation, le rapport du poids de l'iode libre au poids de l'iode dans l'acide iodique devrait être $\frac{2}{3}$. C'est en effet ce que l'expérience a donné.

P. ADAM.

Sur les terres du groupe yttésique contenues dans les sables monazités; P. SCHUTZENBERGER et BOUDOUARD (C. R., t. 123, p. 782). — Par la méthode des cristallisations à chaud des sulfates, et celle de décomposition partielle des nitrates, opérée entre 300 et 330°, on avait pu arriver [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 1132] à isoler des portions dont les poids atomiques étaient compris entre 96, limite inférieure et 150, limite supérieure. L'une de ces portions conduisait au poids atomique 102-103. Elle présentait un caractère de stabilité assez grand, le poids atomique n'étant plus modifié ni par le fractionnement au nitrate, ni par le fractionnement au sulfate ou par précipitation partielle avec l'ammoniaque.

Dans ces nouvelles recherches, on a combiné le contrôle de la détermination des poids atomiques avec l'examen spectroscopique (spectre d'étincelle éclatant sur le chlorure dissous).

Voici, en résumé, les résultats obtenus par la décomposition fractionnée des nitrates.

On réunit les terres qui, par cristallisation fractionnée des sulfates à chaud, ont donné des poids atomiques voisins; on transforme en nitrate que l'on sèche et que l'on chauffe dans une capsule cylindrique en platine, plongée dans un bain fondu de nitrates de potassium et de sodium (à molécules égales), porté entre 310 et 330°. Lorsque la masse, d'abord fluide, cesse d'émettre des vapeurs d'acide azotique et de peroxyde d'azote et se trouve transformée en un produit solide, cristallisé, qui ne change plus de poids, on traite par l'eau bouillante qui sépare un sous-nitrate insoluble. La solution est évaporée à sec et le résidu est soumis, dans les mêmes conditions, à la décomposition partielle.

Les sous-nitrates ainsi obtenus et la dernière eau-mère sont séparément transformés en sulfates que l'on fait cristalliser et qui sont décomposés par la chaleur (rouge vif) pour déterminer les poids atomiques correspondants.

Dans certains cas, lorsque la quantité de matière ne permet pas de multiplier les séparations, on se contente de partager en sous-nitrate et en eau-mère.

Le mémoire original contient de nombreux tableaux donnant les poids atomiques obtenus dans les diverses séries d'expériences.

Les poids atomiques extrêmes dans les séries d'expériences faites sur les différents groupes varient depuis 91,25 jusqu'à 148. Et malgré cette grande diversité de poids atomiques, toutes ces terres donnent un spectre d'étincelles sur chlorure semblable et se confondant avec celui du mélange initial. Ce spectre présente surtout deux bandes caractéristiques ombrées à gauche formées par la juxtaposition de lignes occupant : (a) l'espace compris entre les numéros 69 et 73 du micromètre d'un appareil dont la division 90 coïncide avec la raie D du sodium

$$\lambda = 618 \text{ à } 614;$$

et (b) l'espace compris entre les divisions 80 et 85

$$\lambda = 602 \text{ à } 595,5.$$

On constate, en outre, mais d'une façon moins marquée, diverses raies dont les plus apparentes sont :

(c) située de 188 à 190

$$\lambda = 499 - 497,5;$$

(d) située de 217 à 220

$$\lambda = 481,5 - 480.$$

En résumé, les spectres observés semblent se confondre avec celui de l'yttria et la conclusion, si l'on se bornait à l'étude spectrale, serait certainement que les terres examinées sont de l'yttria presque pure, tout au plus souillée par quelques centièmes de terres étrangères.

Cette conclusion n'est pas admissible, puisqu'on a retiré une quantité notable de terres à poids atomiques approchant de 150.

Un prochain mémoire exposera la discussion des hypothèses que soulèvent ces résultats et qui permettent d'arriver à faire accorder les données de l'analyse spectrale et celles des poids atomiques.

P. ADAM.

Recherches et dosage des nitrites dans les eaux ; BARBET et JANDRIER (*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 4, p. 248). — Le chlorhydrate de métaphénylènediamine ordinairement employé pour le dosage des nitrites a l'inconvénient de s'altérer et de se colorer.

Il vaut mieux employer le procédé suivant :

Dans 2 centimètres cubes d'eau à essayer, on dissout 0^{gr},1 de résorcine, puis on ajoute 1 centimètre cube d'acide sulfurique pur concentré, en ayant soin de faire couler l'acide le long des bords du tube à essai, pour éviter un mélange immédiat. On voit alors se développer, au plan de séparation des deux couches une coloration dont l'intensité augmente peu à peu. On agite doucement et au bout d'une heure on compare la coloration formée à celle des teintes obtenues en opérant dans des conditions identiques avec des solutions de nitrite de titre connu.

Des eaux renfermant 1/10,000,000 de nitrite donnent encore une coloration rose après plusieurs heures de contact.

P. ADAM.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 8 JANVIER 1897.

Présidence de M. MOISSAN.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. GORGES, chimiste au Laboratoire municipal.

Est nommé membre non résident :

M. E. VINCENT, professeur à la Faculté de médecine de Dijon.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. COFAUX, préparateur à l'École de physique et de chimie, 25, avenue de la Bourdonnais, présenté par MM. MOISSAN et HANRIOT ;

M. Pierre ARMINGEAT, 10 bis, rue Piccini, présenté par MM. RIBAN et DE CLERMONT ;

M. Eugène NÉCULCÉA, 35, rue des Écoles, présenté par MM. RIBAN et DE CLERMONT.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. Antoine ARAB, pharmacien de première classe, à Beyrouth (Syrie), présenté par MM. LEXTREIT et CARRION ;

M. Alexis BABEL, pharmacien, 16, Frontenex, à Genève, présenté par MM. Ph. GUYE et Aimé PICTET.

M. MOISSAN présente en quelques mots la *Revue de physique et de chimie* que la Société a reçue.

On procède aux élections :

M. TANRET est nommé président.

MM. HANRIOT, ANDRÉ et LE CHATELIER sont nommés vice-présidents.

M. VERNEUIL est nommé secrétaire.

M. MOUREU est nommé vice-secrétaire.

MM. MOISSAN, GAUTIER, BERTRAND et ÉTARD sont nommés membres du Conseil.

MM. GUNTZ et RECOURA sont nommés membres du Conseil non résidents.

Le Conseil, pour l'année 1897, est formé de la façon suivante :

Président : M. TANRET.

Vice-présidents : MM. RIBAN, LE CHATELIER, HANRIOT et ANDRÉ.

Secrétaires : MM. A. BÉHAL et VERNEUIL.

Vice-secrétaires : MM. BIGOT et C. MOUREU.

Trésorier : M. A. PETIT.

Archiviste : M. Ch. CLOËZ.

Membres du Conseil :

MM. SCHEURER-KESTNER,
ENGEL,
ADRIAN,
JOLY,
GRIMAUX,
MAQUENNE,

MM. WYROUBOFF,
LAUTH,
MOISSAN,
GAUTIER,
BERTRAND,
ÉTARD.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 29. — Cryoscopie de précision. Réponse à M. Raoult;
par M. A. PONSOT.

A la suite d'expériences très soignées, dont M. Raoult a présenté récemment les résultats à la Société chimique (*Bulletin* du 20 novembre 1896), ce savant tire cette conclusion que les critiques dont sa communication a été l'objet de ma part « paraîtront sans doute mal fondées » (*Bulletin* du 5 octobre 1896).

Je me propose de montrer que cette conclusion n'est pas du tout justifiée.

Ma première remarque est relative à la détermination du point de congélation réel d'une solution par une méthode de convergence.

J'ai écrit « que la température de convergence t_0 déterminée par M. Raoult comportait une erreur systématique, parce qu'elle correspondait à une vitesse de refroidissement nulle de la solution

originelle ou, si l'on veut, à un régime permanent établi entre cette solution en surfusion et le réfrigérant, et qu'elle devrait plutôt correspondre à un régime permanent établi avec cette solution congelée et le réfrigérant. »

Autrement dit : si v_1 est la vitesse de refroidissement de la solution congelée (par les phénomènes calorifiques autres que la congélation), le point de congélation doit correspondre à $v_1 = 0$.

On peut d'ailleurs opérer avec cette condition expérimentale (p. 1078).

Dans son mémoire, M. Raoult adopte la première partie de cette remarque : il appelle température convergente, cette température de régime permanent. Mais, au lieu de déterminer directement le point de congélation dans cette condition expérimentale, il préfère le trouver dans d'autres conditions convergeant vers celle-là.

Ma première remarque, au lieu d'être mal fondée, a donc été mise à profit par M. Raoult lui-même ;

2° La troisième remarque est l'énoncé de faits expérimentaux : la loi de Blagden ne peut être admise dans la cryoscopie de précision ;

3° La deuxième remarque montre que si l'écart $t_0 - t_1$ est proportionnel à la concentration, on arrive à une relation très discutée ; cette remarque n'a pas été considérée par M. Raoult ;

4° J'avais conclu, d'après cela, que la relation $t_0 - t_1 = qC_0$ n'était pas justifiée. Pour répondre à cette quatrième remarque, M. Raoult applique ses résultats expérimentaux à la vérification directe de cette relation.

Si cette vérification était parfaite, elle n'entraînerait pas la fausseté de la deuxième et de la troisième remarque ; la deuxième étant indiscutable, la troisième n'en serait établie que plus solidement.

5° La cinquième remarque est résumée dans la relation

$$(1) \quad (t_0 - t_1) : t_0 = v_1 : [t_0 K - t_0 \varphi(s)],$$

$$\text{ou} \quad C_1 - C_0 : C_0 = v_1 : [C_0 K - C_0 \varphi(s)],$$

à laquelle M. Raoult oppose la suivante :

$$(2) \quad C_1 - C_0 = C_0 q.$$

Les résultats de M. Raoult sont insuffisants pour établir cette règle empirique (2) au sujet de laquelle j'avais fait mes réserves (p. 1078) à cause de l'erreur relative avec laquelle $t_0 - t_1$ peut être déterminé.

En effet, les valeurs de $C_1 - C_0$ données par M. Raoult sont inférieures à 0°,006. Elles présentent avec celles de C_0 des différences dépassant 0°,001 (0°0014) attribuées à des erreurs d'observation; c'est-à-dire que dans quatre cas sur six, les valeurs de $C_1 - C_0$ sont du même ordre de grandeur que les erreurs qu'elles peuvent comporter.

La vérification de la relation (2) n'est donc nullement établie, et la conclusion que M. Raoult en avait tirée n'est pas justifiée.

**N° 30. — Sur quelques expériences de chimie;
par M. Albert COLSON.**

Diffusion des solides dans les gaz.

Le *Bulletin* de la Société chimique de 1881 mentionne une communication que j'ai faite sur la diffusion des solides dans les gaz; mais il donne sur ce sujet moins de détails que la notice sur mes travaux parue en 1883. Aujourd'hui que ce genre de recherches n'a plus le discrédit qu'il avait en 1881 et que les belles études de M. Roberts Austen [*on the diffusion of metals* (1)] ont montré le rôle important de la diffusion des solides en métallurgie, je crois utile de rappeler au moins une des expériences citées en 1881.

J'avais établi alors que la diffusion des solides dans les solides nécessitait une affinité réciproque entre les deux solides, de même qu'un liquide ne se diffuse dans un autre que s'il existe une solubilité réciproque entre les deux liquides. Partant du même principe, je supposais qu'un solide pouvait être attiré dans l'atmosphère d'un gaz, à condition qu'une action chimique pût exister entre le solide et le gaz. Un tel transport pouvait, à mon avis, s'effectuer sans l'intervention des composés dissociables tels que ceux qui se produisent dans les phénomènes de minéralisation décrits par H. Deville.

J'opérais sur du bioxyde de plomb. Ce solide, placé dans une nacelle, était enfermé dans un tube de verre où circulait lentement du gaz sulfureux froid. On ne tarde pas à trouver sur les parois du tube une poussière blanche — sulfate de plomb — qui dénote que non seulement le gaz sulfureux a pénétré le solide, mais qu'inversement le solide a marché dans le gaz.

La façon dont le cuivre se répand à la surface du verre quand on réduit à chaud l'oxyde par l'hydrogène me paraissait être un

(1) *Philosophical transactions*, 1896, A. p. 383.

fait du même genre. Encore une fois, il ne paraît pas que dans ces expériences l'on puisse invoquer des différences de température favorables à un jeu de dissociations et de recombinaisons successives; il y a bien plutôt un jeu d'actions réciproques.

Sur le bioxyde d'acétyle solide.

Envisageant le chlore comme de l'acide chlorhydrique privé de son hydrogène acide, j'estimais que le radical de l'acide acétique $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$ correspondant au chlore devait être CH^3CO^2 ; et pour préparer ce radical, je faisais réagir l'acide acétique sur le bioxyde de baryum. Amené peu à peu à modifier mon mode de préparation, je finis par retomber sur la préparation du peroxyde d'acétyle indiquée par M. Brodie.

Seulement la dissolution étherée du produit oxygéné ayant été introduite par un tube effilé dans un bocal bien sec où je faisais le vide, elle se transforma tout à coup en solide.

Ce corps solide n'était autre chose que le peroxyde d'acétyle obtenu à l'état incristallisable par M. Brodie. Il détone avec violence quand on le chauffe; il forme des cristaux très durs, fusibles à 27° ; mais ces cristaux, placés dans l'air sec (c'est-à-dire dans une cloche à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique), s'évaporent peu à peu à la température ordinaire, sans fondre, et communiquent à l'acide sulfurique leur odeur et leur propriété oxydante. (*Extrait d'un travail inédit fait en 1889.*)

Sur le formiate de soude hydraté.

Ayant répété la synthèse classique de l'acide formique due à M. Berthelot, j'obtins un composé qui, par sa forme cristalline, différait du formiate de soude ordinaire. Il est en longues aiguilles qui s'éteignent en long; la bissectrice, positive, est perpendiculaire à l'allongement; l'écartement des axes est voisin de 115° , le système orthorhombique. A l'analyse, ce sel possède la composition du formiate hydraté $\text{C}^2\text{HO}^2\text{Na}, 4\text{H}^2\text{O}$. Il prend constamment naissance quand la température est voisine de zéro, tandis que vers 20° le même sel est anhydre. (*Notes de 1887.*)

N° 31. — Essais de production de composés isomorphes avec la kainite et d'un composé isomorphe avec la tachhydrite; par M. A. de SCHULTEN.

Dans le but de savoir si par application des procédés de synthèse qui m'ont fourni la kainite ($\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot \text{MgSO}^4 \cdot \text{MgCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$)

et la tachhydrite ($\text{CaCl}^2 \cdot 2\text{MgCl}^2 + 12\text{H}^2\text{O}$) artificielles (1), on pouvait obtenir des composés isomorphes avec ces minéraux, j'ai effectué les séries d'expériences suivantes.

J'ai cherché d'abord à préparer une kaïnite ammonique. A cet effet j'ai substitué au sulfate de potassium dans la préparation de la kaïnite la quantité équivalente de sulfate d'ammonium, et ainsi j'ai chauffé au bain-marie la solution concentrée mixte de 56 grammes de $\text{MgSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$, 30 grammes de $(\text{AzH}^4)^2\text{SO}^4$ et 500 grammes de $\text{MgCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. L'évaporation de la liqueur ne m'a fourni à chaud que des cristaux de carnallite ammonique



En augmentant la quantité de $\text{MgSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ jusqu'à 80 grammes il se dépose à chaud, d'abord une poudre extrêmement fine de kiesérite, et plus tard de la carnallite ammonique. On obtient le même résultat si l'on augmente la quantité de sulfate d'ammonium et ce n'est qu'en portant celle-ci jusqu'à 150 grammes qu'on voit se former à chaud des cristaux du sel double



De ces expériences je conclus qu'il n'existe pas de kaïnite ammonique.

J'ai essayé ensuite de préparer une kaïnite bromée en substituant au chlorure de magnésium dans la préparation de la kaïnite la quantité équivalente de bromure de magnésium. Par suite j'ai chauffé au bain-marie la solution concentrée mixte de 56 grammes de $\text{MgSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$, 40 grammes de K^2SO^4 et 720 grammes de $\text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. L'évaporation de cette liqueur a donné de la kiesérite. J'ai répété cette expérience en n'employant que 42 grammes de $\text{MgSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ et 30 grammes de K^2SO^4 . Il se déposait alors à chaud des cristaux du sel double $\text{K}^2\text{SO}^4 \cdot \text{MgSO}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$. Si l'on diminue encore la quantité relative des sulfates par l'addition de 100 grammes de $\text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ il se dépose à chaud des cristaux de carnallite bromée $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$.

Les résultats de ces expériences montrent qu'il n'existe pas non plus de kaïnite bromée.

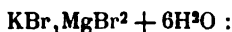
Les tentatives que j'ai faites de préparer une tachhydrite bromée sont aussi restées infructueuses. Si, dans la préparation de la tachhydrite, on remplace les chlorures par des quantités équivalentes de bromures, c'est-à-dire si l'on concentre au bain-marie une solu-

(1) *Comptes rendus*, t. 114, p. 928.

tion saturée renfermant 360 grammes de CaBr^2 et 220 grammes de $\text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ il se dépose, par le refroidissement, des cristaux du sel $\text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. En augmentant la quantité de CaBr^2 de 200 grammes il se forme, par le refroidissement de la liqueur suffisamment concentrée, deux couches de cristaux : celle qui s'est déposée la première consiste de cristaux du sel $\text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$, tandis que la couche supérieure est formée de cristaux de bromure de calcium hydraté. Donc, il n'existe pas de tachydrile bromée.

N° 32. — Production des carnallites bromées de potassium et d'ammonium; par M. A. de SCHULTEN.

Au cours des expériences ci-dessus consignées, relatives à l'existence d'une kainite bromée, j'avais observé la formation de cristaux que l'analyse a révélé être de la carnallite bromée. Pour obtenir ce composé exempt de bromure de potassium il faut employer un grand excès de bromure de magnésium. Il convient d'abandonner une solution mixte de 30 grammes de bromure de potassium et 700 grammes du sel $\text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ à l'évaporation lente sur l'acide sulfurique. Les cristaux pressés entre des papiers à filtrer et desséchés sur l'acide sulfurique ont fourni à l'analyse les nombres suivants qui conduisent à la formule



	Trouvé.	Calculé.
K.....	9.24	9.51
Mg.....	6.10	5.93
Br.....	58.19	58.31
H ² O.....	26.67	26.25
	100.20	100.00

L'eau a été déterminée par la calcination de la matière avec de l'oxyde de plomb.

La carnallite potassique bromée est en prismes limpides orthorhombiques. On observe seulement les faces p (001) et m (110). L'angle mm mesuré au goniomètre a été trouvé égal à $91^{\circ}25'$. Les cristaux prennent, par conséquent, l'apparence de hexaèdres réguliers. Sur la face p des extinctions se font suivant les diagonales du rhombe. Le plan des axes optiques est parallèle à la base. Les axes optiques sont très rapprochés des normales des faces m , de sorte qu'en observant un cristal reposant sur la face m en lumière polarisée convergente on voit un axe optique très nettement. Il en

résulte nécessairement qu'un cristal regardé perpendiculairement à la face *m* en lumière polarisée parallèle entre des nicols croisés reste éclairé dans toutes les positions. La bissectrice aiguë coïncide avec l'axe *a*.

La densité des cristaux est de 2,134 à 15°.

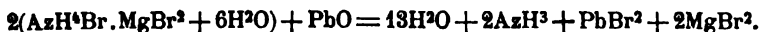
Par l'évaporation d'une solution mixte des bromures de potassium et de magnésium, Löwig a obtenu des prismes orthorhombiques qui, à l'analyse, lui ont donné des nombres correspondants à la formule $2\text{KBr} \cdot \text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ (1). J'ai essayé en vain de préparer ce sel. Si l'on évapore une solution renfermant 100 grammes de bromure de potassium et 700 grammes du sel $\text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ il se sépare d'abord du bromure de potassium, puis un mélange de bromure de potassium et de carnallite bromée, et enfin l'eau-mère qui s'est enrichie de bromure de magnésium laisse déposer de la carnallite bromée pure. Des expériences semblables, faites avec une solution mixte de chlorure de potassium et chlorure de magnésium, m'ont donné un résultat analogue. Je conclus de ces faits qu'il n'existe ni un sel double ayant la formule $2\text{KBr} \cdot \text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ ni un chlorure double correspondant. Le produit analysé par Löwig était sans doute un mélange de cristaux de bromure de potassium et de carnallite bromée, cristaux ayant un aspect fort semblable.

La carnallite bromée d'ammonium s'obtient en cristaux, ayant tout à fait l'aspect du sel potassique correspondant, par l'évaporation sur l'acide sulfurique d'une solution renfermant 30 grammes de bromure d'ammonium et 250 grammes du sel $\text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$.

L'analyse des cristaux a donné les nombres suivants qui conduisent à la formule $\text{AzH}^4\text{Br} \cdot \text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$:

	Trouvé.	Calculé.
AzH^4	4.65	4.62
Mg	6.24	6.25
Br	61.11	61.46
H^2O	28.07	27.67
	100.07	100.00

Pour la détermination de l'eau on a chauffé la matière avec un excès d'oxyde de plomb, et de la perte trouvée on a calculé la teneur en eau suivant l'équation :



La carnallite bromée d'ammonium est aussi en prismes limpides

(1) L. Gmelin, *Handbuch d. Anorg. Chemie*, t. 22, 1, p. 485.

orthorhombiques offrant seulement les faces p (001) et m (110). L'angle mm a été trouvé égal à $91^{\circ}25'$, c'est-à-dire égal à l'angle mm du sel potassique. Chez la carnallite chlorée d'ammonium on a $mm = 91^{\circ}40'$, d'après Ch. de Marignac. Les propriétés optiques de la carnallite bromée d'ammonium sont les mêmes que celles signalées par moi chez le sel potassique correspondant. Chez celle-là les axes optiques sont encore plus rapprochés des normales des faces m .

La densité des cristaux est de 1,989 à 15° . Le volume moléculaire est ainsi égal à 196; le volume moléculaire du sel de potassium est de 193. Les densités des carnallites chlorées étant de 1,456 pour le sel d'ammonium, d'après Bodeker, et de 1,618 pour le sel de potassium d'après Bischof, leurs volumes moléculaires deviennent égaux à 176 et 171.

N° 33. — Existe-t-il un chlorure ou un bromure double hydraté de sodium et de magnésium ? par M. A. de SCHULTEN.

Bien qu'il ne soit pas très probable qu'on n'eût pas constaté d'une façon certaine la formation d'un chlorure double de sodium et de magnésium, si un tel composé existe, j'ai voulu essayer de reproduire le sel double $\text{NaCl.MgCl}^2 + \text{H}^2\text{O}$ signalé par Poggiale (*C. R.*, t. 20, p. 1180). Dans la note de Poggiale il n'y a pas d'indications sur le procédé employé par l'auteur pour préparer ce sel. J'ai eu recours au procédé simple que Poggiale a employé pour la préparation des autres sels haloïdes doubles signalés par lui, le seul, d'ailleurs, pouvant mener au but : évaporation d'une solution mixte des deux sels constituants, soit à chaud ou à froid.

J'ai d'abord chauffé au bain-marie une solution concentrée mixte de 200 grammes de $\text{MgCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ et 10 grammes de NaCl . Par l'évaporation de la liqueur il se séparait à chaud, d'abord du chlorure de sodium, que j'ai enlevé de temps en temps, et plus tard, des cristaux du sel $\text{MgCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$. Ainsi il ne se forme pas de sel double dans ces conditions. On obtient le même résultat si l'on abandonne une solution mixte de 100 grammes de $\text{MgCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ et 1 gramme de NaCl à l'évaporation lente sur l'acide sulfurique. Le chlorure de sodium dans ce cas se dépose en octaèdres.

Donc, il n'existe pas de chlorure double hydraté de sodium et de magnésium.

Des essais semblables faits avec des solutions mixtes de $\text{MgBr}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ et de NaBr ont donné un résultat pareil : les deux sels cristallisent séparément, le bromure de sodium se déposant

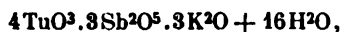
tantôt en cristaux anhydres, tantôt en cristaux renfermant 2 molécules d'eau.

N° 34. — Sur les combinaisons antimoniotungstiques, et sur la séparation du tungstène et de l'antimoine ; par M. L.-A. HALLOPEAU.

Parmi les combinaisons mixtes que forme l'acide tungstique avec les acides minéraux, il existe deux groupes bien distincts. Le premier est constitué par les silicotungstates, à côté desquels il faut placer les platinotungstates et les zirconotungstates ; j'ai fait connaître quelques-unes des combinaisons zirconotungstiques dans un précédent mémoire (1). Le second groupe est formé par les phosphotungstates et les arséniotungstates. J'ai constaté que l'acide antimonique était aussi susceptible de donner des combinaisons définies avec l'acide tungstique ; c'est ce qui résulte des expériences suivantes.

Antimoniotungstate de potasse. — L'hydrate antimonique, préparé en précipitant par l'acide chlorhydrique une solution de bimétaantimoniate de potasse, se dissout dans une dissolution bouillante de paratungstate de potasse, $12\text{TuO}^3.5\text{K}^2\text{O}.11\text{H}^2\text{O}$; l'ébullition doit être prolongée pendant plusieurs heures en présence d'un excès d'hydrate antimonique. La liqueur filtrée laisse cristalliser immédiatement de l'antimoniotungstate de potasse ; ce sel, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, se purifie facilement par cristallisations successives.

Il répond à la formule



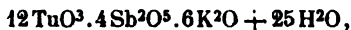
que l'on peut encore écrire



	Trouvé.				Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	
4TuO^3	37.99	37.69	37.00	37.81	37.75
$3\text{Sb}^2\text{O}^5$	39.14	39.05	39.10	39.00	39.06
$3\text{K}^2\text{O}$	11.09	11.24	11.23	11.62	11.47
$16\text{H}^2\text{O}$	11.64	11.82	11.81	11.67	11.72
	99.86	99.80	99.74	100.10	100.00

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 917.

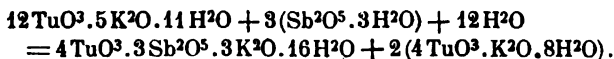
Cet antimoniotungstate de potasse est différent, comme on le voit, du composé



signalé par Gibbs (1) ; Gibbs avait obtenu cette combinaison par une méthode analogue, en faisant réagir à l'ébullition le biantimoniate de potasse sur le tungstate acide de potasse ; mais, pour purifier le produit de la réaction, il le lavait à l'eau froide, ce qui déterminait probablement une décomposition partielle de l'antimoniotungstate.

Concentrées dans le vide sur l'acide sulfurique, les eaux-mères de la cristallisation de l'antimoniotungstate de potasse laissent déposer d'abord de nouveaux cristaux d'antimoniotungstate ; puis, lorsque le liquide est arrivé à consistance presque sirupeuse, il s'y forme des octaèdres volumineux, légèrement violacés, très efflorescents, de métatungstate de potasse ; d'après Scheibler, ce mélange d'octaèdres et d'aiguilles se produit fréquemment dans les cristallisations de métatungstate de potasse.

En résumé, la réaction de l'hydrate antimonique sur le paratungstate de potasse à l'ébullition est représentée par l'équation :



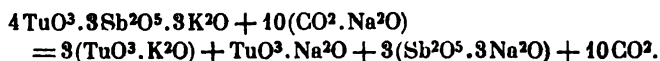
Pour réussir la préparation de l'antimoniotungstate de potasse, la principale condition est de maintenir sensiblement neutre pendant l'ébullition le mélange d'hydrate antimonique et de paratungstate. Si l'hydrate antimonique employé retenait encore une petite quantité de l'acide chlorhydrique ayant servi à le précipiter, il faudrait avoir soin de neutraliser cet acide chlorhydrique par de la potasse avant de commencer l'opération.

L'antimoniotungstate de potasse se présente sous la forme de petites masses bothryoïdes, composées chacune d'une infinité de cristaux prismatiques, mâclés, très réfringents, agissant très énergiquement sur la lumière polarisée, et présentant des extinctions à 28° de l'axe d'allongement ; ces cristaux se conservent à l'air sans altération. Ils perdent 6 molécules d'eau à 100°, soit 4.10 à 4.55 0/0 (théorie 4.40). La calcination les décompose en tungstate de potasse, acide tungstique et antimoniate acide.

La fusion de l'antimoniotungstate de potasse avec un excès de

(1) *Am. chem. Journ.*, 1885-86, t. 7, p. 226.

carbonate de soude détermine le dégagement d'une proportion constante d'acide carbonique qui est de 17.90 à 18.26 pour 100 parties de sel anhydre. La perte d'acide carbonique serait théoriquement de 17.90 0/0 pour la réaction suivante :



La perte considérable d'acide carbonique observée pendant la fusion de l'antimoniotungstate de potasse avec un excès de carbonate de soude peut donc s'expliquer par la formation d'un antimoniate trisodique $\text{Sb}^2\text{O}^5.3\text{Na}^2\text{O}$, analogue au phosphate trisodique $\text{P}^2\text{O}^5.3\text{Na}^2\text{O}$ et à l'arséniate trisodique $\text{As}^2\text{O}^5.3\text{Na}^2\text{O}$.

Lorsqu'on reprend par l'eau bouillante le produit de la fusion, il reste une poudre cristalline d'antimoniate acide de soude.

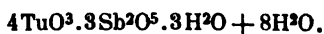


Ce sont des cristaux prismatiques, fréquemment mâclés, agissant très faiblement sur la lumière polarisée, et présentant des extinctions obliques ; ils ne commencent à perdre de l'eau qu'à une température supérieure à 100°.

L'antimoniotungstate de potasse est décomposé par les acides chlorhydrique, sulfurique, nitrique, qui déterminent dans ses solutions la formation d'acide tungstique jaune, lentement à froid, et plus rapidement à l'ébullition. L'acide sulfhydrique le décompose également, en précipitant non seulement de l'antimoine, mais encore du tungstène.

Les sels métalliques donnent dans les dissolutions d'antimoniotungstate de potasse des précipités insolubles.

Acide antimoniotungstique. — En décomposant par l'acide chlorhydrique l'antimoniotungstate d'argent, préalablement bien lavé, on obtient une solution d'acide antimoniotungstique ; si l'on a eu soin d'éviter l'emploi d'un excès d'acide chlorhydrique, cette dissolution peut être évaporée dans le vide sur l'acide sulfurique sans subir de décomposition. Le résidu de l'évaporation est une masse vitreuse, parfaitement limpide. Bien desséché dans le vide, cet acide vitreux n'éprouve aucune perte de poids à 100° ; sa composition serait alors représentée par la formule



ANALYSE. — 1° *Dosage de l'acide tungstique, de l'acide antimonique et de la potasse.* — L'analyse de ces composés se fait assez

facilement en précipitant la dissolution d'antimoniotungstate par le nitrate mercurieux. Il se forme dans ces conditions un précipité blanc jaunâtre d'antimoniotungstate mercurieux, que l'on sépare sur un filtre, en employant les précautions que j'ai indiquées à propos de l'analyse des zirconotungstates ; la base reste en solution. Par calcination de l'antimoniotungstate mercurieux, on obtient un mélange d'acide tungstique et d'antimoniate d'oxyde d'antimoine Sb^+O^3 . Pour déterminer cet antimoniate d'oxyde, il suffit de fondre le mélange avec un grand excès de cyanure de potassium (environ 12 fois le poids du mélange), et de reprendre par l'eau la masse fondue, suivant la méthode indiquée par Talbot pour la séparation du tungstène et de l'étain (1). L'antimoine se trouve ainsi réduit à l'état métallique ; on le recueille sur un filtre taré, et on le lave d'abord avec de l'eau, puis avec de l'eau à laquelle on a ajouté un tiers de son volume d'alcool d'une densité de 0,82. Du poids de cet antimoine métallique, séché à 100° , on déduit les proportions correspondantes d'acide antimonique et d'antimoniate d'oxyde d'antimoine.

La base est dosée à l'état de sulfate suivant la méthode ordinaire. Après l'avoir pesé, il est bon de fondre ce sulfate avec du cyanure de potassium ; on retrouve quelquefois ainsi une très petite quantité d'antimoine, qui était passé dans la base et s'y trouvait à l'état d'antimoniate d'oxyde.

Les attaques par le cyanure de potassium doivent être faites dans des creusets en porcelaine de Saxe ; la porcelaine de Bayeux est très rapidement attaquée par les mélanges de tungstate de potasse et de cyanure de potassium fondus, et doit être absolument rejetée pour ces opérations. Il arrive quelquefois qu'une très petite partie de l'antimoine réduit reste attachée à la porcelaine de façon à ne pouvoir en être séparée. Pour doser cet antimoine, le creuset bien lavé est séché à 100° et taré. On y jette alors une pincée de chlorhydrate d'ammoniaque pur, et on chauffe au rouge, ce qui amène la volatilisation complète de l'antimoine. La perte de poids du creuset représente la quantité d'antimoine qui y était restée adhérente.

Effectué dans ces conditions, le dosage de l'antimoine à l'état métallique donne exactement les mêmes résultats que le dosage à l'état d'antimoniate d'oxyde, résultant de la transformation du sulfure obtenu lui-même par précipitation au moyen de l'hydrogène

(1) *Chem. News*, t. 22, p. 229.

sulfuré. Je citerai comme exemple les analyses suivantes de l'antimoniate acide de soude, dont j'ai parlé plus haut :

	Trouvé.			Calculé.
	I.	II.	III.	
Sb^{VO}_2	65.59	64.92	»	65.31
Na^{VO}	12.62	»	»	12.65
6H^{VO}	22.28	22.30	22.06	22.04
	100.49			100.00

Dans la première de ces analyses, l'antimoine a été pesé à l'état d'antimoniate d'oxyde, provenant de l'oxydation du sulfure suivant la méthode indiquée par M. Ouvrard (1); dans la seconde, l'antimoine a été dosé à l'état métallique, après réduction par le cyanure de potassium.

Il est du reste possible de transformer en antimoniate d'oxyde cet antimoine métallique, mais l'opération est longue et difficile. Il faut traiter l'antimoine avec le filtre, dans un creuset de porcelaine, par l'acide nitrique fumant à plusieurs reprises, en évaporant chaque fois l'acide à siccité au bain-marie. Même en répétant cette opération un grand nombre de fois, on n'arrive pas à détruire complètement le filtre. Comme le charbon de ce filtre occasionnerait des pertes sérieuses d'antimoine pendant la calcination, il faut, avant d'effectuer celle-ci, ajouter dans le creuset une proportion notable de bisulfate d'ammoniaque; on porte alors le creuset peu à peu au rouge, en chauffant graduellement. Néanmoins, en opérant avec le plus grand soin et la plus grande lenteur, on ne peut jamais être absolument certain de ne pas volatiliser ainsi de petites quantités d'antimoine.

Il ne m'a pas été possible de séparer l'acide antimonique de l'acide tungstique en attaquant le mélange des deux acides par l'hydrate de soude au creuset d'argent, et reprenant par l'eau additionnée d'alcool le produit de la fusion. L'antimoniate de soude, qui reste ainsi insoluble, ne correspond pas à tout l'antimoine du mélange; une proportion assez considérable de cet antimoniate de soude demeure en solution dans le tungstate alcalin.

2° *Dosage de l'eau.* — Les combinaisons antimoniotungstiques étant décomposées par la chaleur au rouge, il faut doser l'eau à

(1) *Thèse de l'École supérieure de pharmacie, 1893, p. 23.*

part par calcination sur une portion de matière bien identique à celle qui a servi à la détermination des autres éléments. Le résidu de la calcination peut servir au dosage de l'antimoine; il suffit de le fondre avec du cyanure de potassium.

En résumé, l'hydrate antimonique est susceptible de se combiner à l'acide tungstique pour former des combinaisons antimoniotungstiques, qui doivent être placées à côté des combinaisons phosphotungstiques et arséniotungstiques.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.)

N° 35. — Action des alcalis sur le citral. Préparation de la méthylheptenone; par M. Albert VERLEY.

Si on fait bouillir le citral avec un alcali étendu, il se dédouble en aldéhyde éthylique et méthylheptenone.

Cette réaction, en même temps qu'elle fixe la constitution du citral, permet de préparer très facilement la méthylheptenone à l'aide du citral de l'essence de lemon-grass.

Le citral pur est chauffé douze heures à l'ébullition au réfrigérant ascendant avec une solution de carbonate de potasse, dans les proportions de 500 grammes de citral, 500 grammes de carbonate de potasse et 5 litres d'eau.

Pendant toute la durée de la réaction il se dégage de l'aldéhyde éthylique, qu'il est facile de recueillir en laissant le réfrigérant s'échauffer légèrement et en adaptant à sa suite une fiole refroidie par de la glace.

Au bout de douze heures on entraîne à la vapeur d'eau.

500 grammes de citral fournissent ainsi 410 grammes de produit brut qui, rectifié dans le vide avec un appareil à boules, se scinde en deux portions : l'une bouillant à 84° sous 26 millimètres, et l'autre à 119° à la même pression.

La première portion, qui forme les cinq sixièmes du mélange, est constituée par de la méthylheptenone tout à fait pure, l'autre portion est du citral inaltéré.

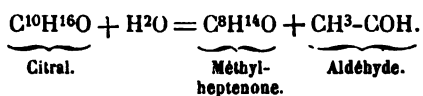
Il reste dans le ballon une certaine quantité de matières résineuses.

Si l'on filtre la solution de carbonate de potasse et qu'on en détermine le titre, on constate qu'il ne s'est formé que des traces d'acide organique.

Les deux produits de décomposition du citral sont donc : la méthylheptenone que l'on recueille en quantité théorique, et l'aldéhyde éthylique.

Si on n'obtient pas la proportion théorique de cette dernière substance, cela tient à l'action bien connue des alcalis qui la transforment en aldol, aldéhyde crotonique et matières résineuses. Cependant on peut affirmer que c'est un des produits normaux de dédoublement du citral dans les circonstances actuelles, parce qu'il se forme constamment pendant toute la durée de la réaction.

L'équation de la décomposition peut s'écrire ainsi :



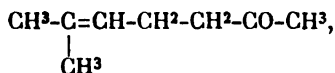
La méthylheptenone bout à 84° sous 56 millimètres et à 168° à la pression ordinaire. Son indice de réfraction $n_D = 1,437$ à 31. Sa densité est 0,910 à 14. Poids moléculaire par la cryoscopie : 125,8; théorie 126.

L'analyse a donné les chiffres suivants :

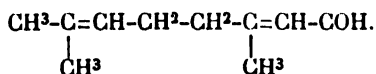
	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{14}\text{O}$.
	I.	II.	
C 0/0.....	76.02	76.25	76.18
H 0/0.....	11.30	11.35	11.12
O 0/0.....	12.20	12.40	12.71

La méthylheptenone préparée de cette manière est identique à celle que Wallach a obtenue par distillation sèche de l'anhydride cinéolique, que Tiemann et Semmler ont recueillie parmi les produits d'oxydation ménagée du citral, du géraniol, du linalol; que Barbier et Bouveault ont d'abord extraite de l'essence de lemon-grass où elle se trouve associée au citral, et dont ils ont effectué tout dernièrement la synthèse.

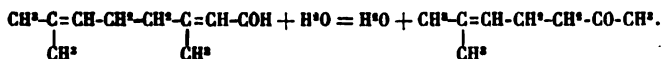
Si on admet pour la méthylheptenone la formule :



que Barbier et Bouveault ont déduite de leurs travaux et que Tiemann a également admise, on peut déduire immédiatement la constitution du citral. C'est le diméthyl 2.6-octadiene-2.6-ol-8.



La réaction qui donne naissance à la méthyl 2 heptène 2 ol 6 s'écrit :



A l'époque où j'ai découvert cette réaction, vers le commencement de l'année dernière, la constitution de la méthylheptenone n'avait pas encore reçu de solution définitive.

J'ai entrepris des travaux dans le but d'éclaircir cette question, et en me servant de méthodes différentes j'ai obtenu des résultats qui confirment ceux qui ont été établis depuis par Tiemann et Semmler et Barbier et Bouveault. Les faits nouveaux dont je vais faire la description pourront servir à compléter l'histoire de ces intéressants composés.

J'ai tout d'abord vérifié que la méthylheptenone que j'ai préparée par l'action du carbonate de potasse sur le citral était bien identique à celle qui existe dans l'essence de lemon-grass et dont Barbier et Bouveault ont les premiers signalé la présence.

Le citral extrait de l'essence de lemon-grass à l'aide du bisulfite de soude est un mélange de 90 0/0 de citral et de 10 0/0 de méthylheptenone. On sépare cette dernière par la distillation fractionnée dans le vide avec un appareil à boules.

L'acétone obtenue de cette manière, même purifiée par un grand nombre de distillations, n'a pas tout à fait la même odeur ni le même point d'ébullition que la précédente. Pour la purifier il faut la transformer en oxime.

L'oxime distillée dans le vide et décomposée par l'acide sulfurique étendu régénère la méthylheptenone tout à fait pure bouillant à 168°.

Oxime et hydrazone de la méthylheptenone.

L'oxime a déjà été décrite. Celle que j'ai préparée en grande masse bout à 120° sous 25 millimètres. Sa densité est 0,919 à 14°. Indice de réfraction $n_D = 1,475$ à 29.

Le dérivé acétylé obtenu par l'action de l'acide acétique sur l'oxime bout sans décomposition à 140° à la pression de 30 millimètres.

L'hydrazone n'a pas encore été signalée. La combinaison de la méthylheptenone avec la phénylhydrazine donne lieu à un phénomène intéressant.

Si l'on mélange molécule à molécule les deux substances, il y a

combinaison et séparation d'une molécule d'eau, sans qu'il se passe rien de particulier.

L'hydrazone ainsi obtenue régénère facilement la méthylheptenone sous l'influence des acides, mais si on essaie de distiller cette substance dans le vide on constate vers 130° une brusque élévation de température, qui accompagne certainement un changement d'état isomérique.

Lorsque la réaction est calmée, on pousse la distillation et on recueille une huile qui, après rectification, bout exactement à 192-193° sous 23 millimètres.

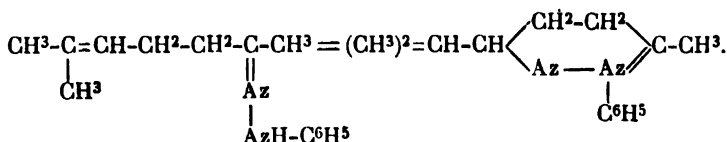
L'analyse donne les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{10}Az^2$.
C 0/0.....	77.32	77.7
H 0/0.....	9.29	9.25
Az 0/0.....	13.60	13.05

C'est une huile jaunâtre, volatile sous pression réduite, sans décomposition, très oxydable à l'air et se transformant en matière résineuse jaune. Sa densité : 0,985 à 0°.

Ce produit se dissout dans les acides sans décomposition, et il est impossible d'en régénérer la méthylheptenone, ce qui laisse à supposer que la phénylhydrazine joue dans la molécule un rôle analogue à celui qu'elle joue dans les corps de la série du pyrazol.

La transposition moléculaire est représentée par la formule :



J'ai d'ailleurs reproduit le même corps dans des circonstances qui ne laissent aucun doute sur sa constitution, par l'action de la phénylhydrazine sur l'alcool $\text{CH}^3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$ que je décrirai par la suite.

Action des hydracides sur la méthylheptenone.

L'acide chlorhydrique à 20° B. agité avec cette acétone s'y combine rapidement en donnant une huile plus lourde que l'eau.

Cette huile lavée avec une solution alcoolique faible est distillée dans le vide. On isole ainsi un corps bouillant à 112-113° sous 80 millimètres. Il se décompose légèrement à la distillation et est

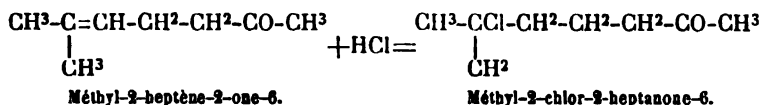
toujours accompagné d'une petite quantité de dihydroxylène, qui dénature son parfum.

Pour l'obtenir tout à fait pur, il faut traiter par l'acide chlorhydrique étendu un isomère cyclique de la méthylheptenone, dont je donnerai la description tout à l'heure.

Analyse.

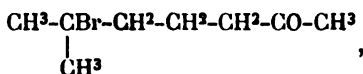
	Trouvé.	Calculé pour C ⁷ H ¹⁴ OCl.
C.....	59.20	59.07
H.....	9.30	9.23
Cl.....	21.54	21.53

La réaction est la suivante :



Le méthyl-2-chloro-2-heptanone-6 a une odeur très douce de fruit lorsqu'elle est parfaitement pure. Malheureusement elle est trop instable pour être employée en parfumerie. L'eau et les alcalis la décomposent assez rapidement en régénérant la méthylheptenone.

L'action de l'acide bromhydrique sur la méthylheptenone, ou mieux sur son isomère cyclique donne également un dérivé bromé : la bromo-2-méthyl-2-heptanone-6 :



d'une très agréable odeur de framboise.

Le dérivé iodé obtenu par l'action de l'acide iodhydrique dans les mêmes conditions est très instable. Il suffit de l'agiter à froid avec une solution aqueuse de soude pour régénérer aussitôt l'acétone non saturée.

Les propriétés de ce dérivé d'addition ne laissent aucun doute sur la nature tertiaire du carbone auquel viennent se lier le chlore, le brome et l'iode dans l'action des hydracides sur la méthylheptenone.

Action de l'acide sulfurique sur la méthylheptenone.

Cette action est très remarquable en ce sens qu'elle donne naissance à des phénomènes tout à fait différents suivant le degré de concentration de l'acide.

Si on agite la méthylheptenone avec de l'acide sulfurique concentré, le mélange s'échauffe fortement et par le repos il vient sur-nager une huile légère. — Vient-on à diminuer quelque peu la concentration de l'acide ? il n'y a plus qu'un léger dégagement de chaleur. L'acétone entre en dissolution et au bout de quelques minutes d'agitation le mélange fournit une solution claire.

Action de l'acide sulfurique concentré sur la méthylheptenone.

On agite fortement 400 grammes d'heptenone et 600 grammes d'acide sulfurique à 75 0/0 pendant un quart d'heure.

Le mélange s'échauffe, on étend d'eau et on épuise à l'éther.

L'éther est lavé au bicarbonate de soude, évaporé ensuite et le résidu est distillé à la pression ordinaire, sans appareil à boules. On obtient :

Avant 130°	65 ^{gr}
130-135°	151
140-150°	52
Total.....	268

On continue alors la distillation dans le vide :

De 110 à 120° sous 26 millimètres.....	15 ^{gr}
150 à 155° —	58
168 à 180° —	22
180 à 250° —	17
Total	112

Il reste peu de résine dans le ballon.

On fractionne alors avec un appareil à boules à la pression ordinaire les premières portions, et on en recueille les deux tiers qui passent de 128 à 132°. — Point fixe 131°.

L'analyse de ce corps a donné la formule suivante : C^8H^{12} ; $D=0,838$ à 10°.

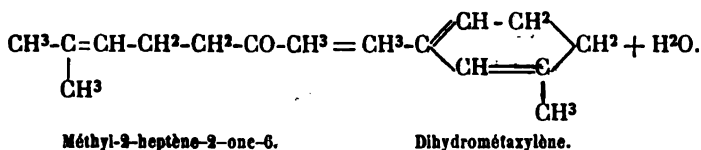
	Trouvé.		Calculé pour C^8H^{12} .
	I.	II.	
C.....	88.60	88.70	88.88
H.....	11.20	11.42	11.12

Indice de réfraction $n_D=1,441$ à 23°. — Poids moléculaire par la cryoscopie $m=112$. — Théorie 108.

Les portions qui bouillent à température élevée répondent égale-

ment à la formule C^8H^{12} et sont évidemment des polymères du carbure bouillant à 131° .

Ce carbure, le dihydrométaxylène, a déjà été obtenu par Wallach par l'action du chlorure de zinc sur la méthylheptenone dérivée de l'anhydride cinéolique. L'équation de la réaction est la suivante :



La méthode au chlorure de zinc ne donne pas de bons résultats pour la préparation du dihydroxylène. Barbier et Bouveault (*C. R.* t. 118, p. 983; 1894) ont même affirmé que la méthylheptenone naturelle qu'ils ont extraite de l'essence de lemon-grass, et qui est absolument identique à celle que j'ai étudiée, ne donne en présence du chlorure de zinc que des produits visqueux.

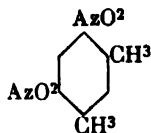
L'action de l'acide sulfurique à 75 0/0 fournira donc un très bon moyen de préparer ce carbure.

Pour caractériser ce corps, je l'ai traité par un mélange nitro-sulfurique :

A 50 grammes d'acide nitrique à 40 0/0 bien refroidi, on ajoute d'abord un mélange de 25 grammes d'acide sulfurique à 66° et 25 grammes d'acide sulfurique fumant à 66 0/0 d'anhydride. On ajoute ensuite 50 grammes d'acide sulfurique fumant, puis on verse goutte à goutte en agitant 5 grammes de carbure.

Ce dernier se dissout complètement. On chauffe quelques instants à 50° , puis on précipite par l'eau.

Il se dépose des cristaux jaunes (environ 4 grammes). Ce produit soumis à deux cristallisations dans l'alcool fond à 92° . C'est le dinitrométaxylène :



L'analyse a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^{12}(CH^3)^2(AzO^2)^2$.
C.....	49.02	48.91
H.....	4.32	4.08
Az.....	14.47	14.29

Il m'a paru intéressant d'essayer l'action de l'acide chloro-chromique sur le dihydrométaxylène.

On sait que les carbures aromatiques contenant une chaîne latérale fournissent dans ce cas des aldéhydes et j'espérais préparer ainsi l'aldéhyde dihydrométatoluique.

100 grammes de carbure sont dissous dans un litre de sulfure de carbone bien refroidie, et on ajoute goutte à goutte 284 grammes de CrO^2Cl^2 dissous également dans 1 litre de CS^2 (2 molécules de CrO^2Cl^2 pour une molécule de C^8H^{12}).

La liqueur se colore en brun et il se forme un dépôt d'une teinte chocolat.

On lave avec 4 ou 5 litres d'eau, puis on évapore le sulfure de carbone. On épuise ensuite à l'éther et on agite la solution éthérée avec du bisulfite de soude (100 grammes de bisulfite à 40° Baumé). Il se forme une combinaison solide, très volumineuse, qui, lavée à l'éther et décomposée par l'acide sulfurique, a fourni quelques grammes d'aldéhyde métatoluique $\text{C}^8\text{H}^4\text{CH}^3\text{COH}$.

La liqueur éthérée séparée du bisulfite évaporée et distillée dans le vide a donné deux points fixes : l'un entre 50 et 60° vers 30 millimètres, et l'autre de 105 à 110° sous la même pression.

Les premières portions sont constituées par du dihydroxylène non transformé ; les dernières, qui sont les plus importantes (25 grammes), correspondent à peu près à la formule $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Cl}$.

L'analyse a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{Cl}$.
	I.	II.	
C.....	66.7	66.8	67.60
H.....	8.08	8.27	7.79
Cl.....	22.30	22.40	24.91

Ce dérivé chloré est, d'ailleurs, assez instable et perd facilement de l'acide chlorhydrique, ce qui explique la teneur trop faible en chlore déterminée par l'analyse. L'action de l'acide chloro-chromique sur le dihydroxylène est donc une action chlorurante. Incidemment, il se forme du xylène, qui fournit alors de l'aldéhyde métatoluique.

Action de l'acide sulfurique à 50 0/0 sur la méthylheptenone.

Lorsque la concentration de l'acide sulfurique est inférieure à 50 0/0, il n'agit plus comme déshydratant sur la méthylheptenone.

Celle-ci se dissout bientôt et il se forme un acide cétonique sulfoné.

On agite 500 grammes de méthylheptenone et 5 kilogrammes d'acide sulfurique à 50 0/0. Au bout d'un quart d'heure, l'acétone est entièrement dissoute et la liqueur est claire. Après avoir étendu d'eau, on ajoute de la soude jusqu'à neutralisation complète. Il vient surnager un liquide de consistance huileuse que l'on recueille à l'aide de l'éther.

On distille le résidu de l'évaporation de l'éther (563 grammes) dans le vide. Une faible portion passe avant 124° sous 24 millimètres, 262 grammes passent de 124 à 130° , et 198 grammes de 130 à 135° .

Si on essaie de redistiller dans le vide la portion passant de 124 à 130° , de manière à obtenir le point fixe, on constate que le thermomètre monte d'abord à 120° (24^{mm}), puis il redescend aux environs de 100° , et le manomètre descend à 50 millimètres, ce qui indique une décomposition partielle.

Le liquide distillé recueilli alors se sépare en deux couches : la première couche est constituée par un liquide très mobile, d'une odeur éthérée, et la seconde est formée par de l'eau pure.

Ne pouvant purifier le corps que j'avais obtenu parce qu'il se décompose par la distillation dans le vide, j'ai étudié ses produits de décomposition.

Dans ce but, toutes les portions bouillant de 124 à 135° ont été réunies et distillées à la pression normale dans un ballon surmonté d'un appareil à boules.

Les trois quarts de ce produit passent de 90 à 130° , puis le thermomètre monte progressivement jusqu'à 200° . Au delà, la distillation devient impossible.

Les portions bouillant de 90 à 130° sont séparées alors de l'eau sur laquelle elles surnagent, séchées sur du carbonate de potasse, puis distillées à la pression ordinaire.

On obtient ainsi 193 grammes, bouillant de 135 à 145° , puis 60 grammes de 145 à 200° . Il reste une certaine quantité de produit, environ 100 grammes bouillant au-dessus de 200° .

On fractionne à nouveau toutes les portions précédentes, et finalement le résultat de la distillation se scinde en trois portions : la première, de l'eau ; la seconde, un corps bouillant de 127 à 129° à la pression normale ; la troisième, un corps bouillant au-dessus de 200° à la pression ordinaire.

1° *Portion bouillant de 127 à 129° .* — Séchée sur du carbonate de potasse, elle bout à point fixe : 129° . Elle a une odeur éthérée

rappelant celle de l'esprit de bois. Elle répond à la formule $C^8H^{14}O$. C'est donc un isomère de la méthylheptenone.

Analyse.

	Trouvé.		Calculé pour $C^8H^{14}O$.
	I.	II.	
C.....	75.69	76.22	76.18
H.....	11.12	11.32	11.11
O.....	12.02	13.05	12.71

2° *Portion bouillant au-dessus de 200°.* — Cette portion distillée dans le vide donne un corps bouillant à 127° sous 27 millimètres. Odeur indistincte et faible. Formule $C^8H^{16}O^2$.

Analyse.

	Trouvé.		Calculé pour $C^8H^{16}O^2$.
	I.	II.	
C.....	67.25	67.70	66.66
H.....	11.15	11.19	11.11
O.....	21.11	21.65	22.22

Si, au lieu d'opérer avec de l'acide sulfurique à 50 0/0, on traite la méthylheptenone par l'acide sulfurique à 40 0/0, les résultats sont à peu près les mêmes. Seulement, on obtient une proportion moins forte du corps bouillant à 127° sous 27 millimètres, et une plus grande proportion du corps bouillant à 129° à la pression normale.

Une opération faite avec 500 grammes de méthylheptenone et 5 kilogrammes d'acide sulfurique à 40 0/0 a donné 355 grammes de corps bouillant à 129°.

Dans certains cas, il ne s'est formé que très peu du corps à point d'ébullition élevé.

Le produit brut de l'action de l'acide sulfurique à 50 0/0 et à 40 0/0 sur la méthylheptenone répond à la formule $C^8H^{16}O^2$.

Analyse.

	Trouvé.		Calculé pour $C^8H^{16}O^2$.
	I.	II.	
C.....	67.21	67.96	66.66
H.....	11.42	11.68	11.11
O.....	20.09	21.37	22.22

Comme nous l'avons vu, il ne distille pas dans le vide sans dé-

composition. Cependant, j'ai réussi, une fois seulement, à l'obtenir à point d'ébullition fixe (124°, 23^{mm}). Le liquide recueilli et mis dans la glace s'est pris au bout de quelques heures en une masse de cristaux, souillés d'une huile. Le mélange fondait à 30° et avait l'apparence de l'essence de rose.

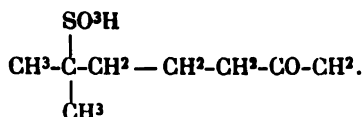
J'ai séparé les cristaux en les pressant entre des doubles de papier buvard, et j'ai obtenu ainsi un corps d'une odeur camphrée, fondant à 68°.

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁶ O ² .
C.....	66.91	66.66
H.....	11.18	11.11
O.....	22.91	22.22

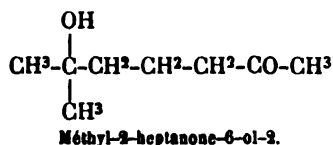
A la distillation, ce corps se dédouble en eau et l'isomère de la méthylheptenone bouillant à 129°.

Il est facile de se rendre compte des réactions précédentes.

Sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, la méthylheptenone se dissout en donnant tout d'abord un acide sulfoné :



Cet acide est détruit par les alcalis en donnant un alcool cétonique tertiaire :

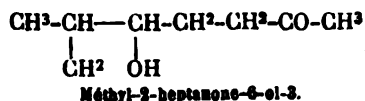


Cet alcool est instable. Il se déshydrate facilement, non pas pour redonner la méthylheptanone, comme on pouvait s'y attendre, mais bien un isomère de cette acétone.

Quant à la portion qui résiste à l'action de la chaleur et qui bout au-dessus de 200° à la pression normale, nous avons vu qu'elle se forme en quantité variable et d'autant plus que l'acide sulfurique est plus concentré.

Elle répond également à la formule C⁸H¹⁶O².

C'est un alcool secondaire, le



qui se forme en même temps que l'alcool tertiaire pendant l'action de l'acide sulfurique sur la méthylheptenone.

Méthyl-2-heptanone-6-ol-2.

Cet alcool est le produit principal de l'action de l'acide sulfurique à 50 et à 40 0/0 sur la méthylheptenone.

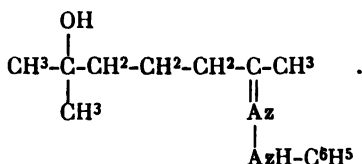
Il se présente le plus souvent sous forme huileuse ; lorsqu'il est absolument pur, il peut cependant cristalliser. Il fond alors à 68°.

Il bout à 124°, sous 23 millimètres, en se décomposant. Son odeur faible est camphrée et aromatique.

Sous l'influence de HCl-HBr et HI, il donne la chloro-2-bromo-2- et l'iodo-2-méthylheptanone-6.

Avec la phénylhydrazine, on obtient un hydrazone, qui distille dans le vide sans décomposition et qui bout à 226° sous 28 millimètres.

C'est un liquide épais, jaunâtre et qui répond à la formule :



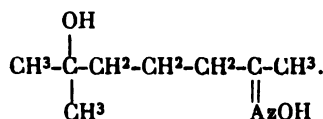
Analyse.

	Trouvé.		Calculé pour C ¹⁴ H ²⁸ Az ² O.
	I.	II.	
C.....	70.12	70.91	71.79
H.....	9.50	9.65	9.40
Az.....	11.15	12.02	11.96
O.....	"	"	6.84

En traitant une solution alcoolique de méthyl-2-heptanone-6-ol-2 par une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine et un excès de carbonate de potasse, j'ai obtenu l'oxime sous forme d'un sirop excessivement visqueux, ayant la consistance du sirop de dextrine incolore et bouillant sans décomposition à 172° sous 32 millimètres.

Ce produit est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther en toute pro-

portion. Il a une saveur très légèrement amère, l'éther l'enlève à sa solution aqueuse. Il répond à la formule :

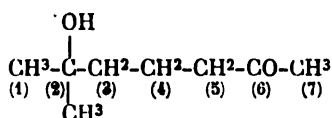


Analyse.

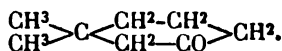
	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^8\text{H}^{11}\text{AzO}^2$.
	I.	II.	
C.....	60.36	61.02	60.40
H.....	11.01	11.07	10.70
Az.....	8.75	8.80	8.80 (Méth. Dumas)

La propriété caractéristique du méthyl-2-heptanone-6-ol-2, et qui a déjà été signalée, est de se dédoubler, sous l'influence de la chaleur, en eau et corps isomère de la méthylheptenone, bouillant 29° plus bas que cette dernière.

En considérant l'alcool tertiaire :



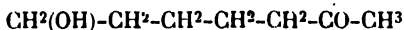
la première idée qui se présente à l'esprit est la suivante : puisque la déshydratation de cet alcool ne se fait pas entre les atomes de carbone 2-3 pour redonner naissance à la méthylheptenone, elle doit se faire entre les atomes de carbone 2 et 7, et fournir une acétone saturée cyclique isomère de la méthylheptenone, et répondant à la composition de la diméthylcyclohexanone.



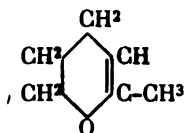
Cette manière de voir était d'autant plus plausible que Tiemann ayant obtenu avec d'autres dérivés du citral, tels que l'acide géranique, le géraniolène, la pseudoionone, des isomères cycliques ayant un point d'ébullition moins élevé, on pouvait supposer que l'isomère de la méthylheptenone appartenait à la même classe de composés.

Mais les propriétés de cette substance, et en particulier son action sur l'hydroxylamine, m'ont bientôt conduit à chercher une autre manière de la représenter.

Perkin a observé (*Bull. Soc. chim.*, t. 50, p. 725) que l'acétylbutylalcool

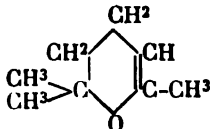


soumis à une très longue ébullition perdait de l'eau et se transformait en méthyldéhydrohexone



et que réciproquement la méthyldéhydrohexone mise à bouillir en présence de l'eau s'hydratait et régénérât l'acétylbutylalcool.

Il n'y a donc rien d'étonnant à supposer que l'alcool dérivé de la méthylheptenone se déshydrate également en donnant un oxyde non saturé, et cela avec d'autant plus de facilité qu'il possède une fonction alcoolique tertiaire au lieu de la fonction alcoolique primaire de l'acétylbutylalcool. C'est en effet ce qui a lieu et que les propriétés du corps bouillant à 129° démontrent parfaitement qu'il n'est autre que la triméthyldéhydrohexone.



Triméthyldéhydrohexone.

Sa préparation a été indiquée précédemment. Il suffit pour l'obtenir de distiller à la pression normale le produit brut de l'action de l'acide sulfurique à 40 0/0 sur la méthylheptenone.

On obtient de cette manière un rendement de 70 0/0 de la méthylheptenone en son isomère.

Il a une odeur éthérée qui rappelle celle de l'esprit de bois. Il bout à 129°. Densité = 0,883 à 14°; $n_D = 1,470$ à 23°.

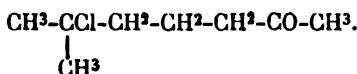
Son poids moléculaire pris par la cryoscopie par l'acide acétique cristallisable correspond à la formule double $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}$.

On a $n = 250$ au lieu de $n = 126$.

Mais la densité de vapeur prise par la méthode Meyer correspond bien à la formule $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}$.

Bouilli pendant quelque temps avec dix fois son poids d'eau, il se transforme en méthyl-2-heptanone-6-ol-8.

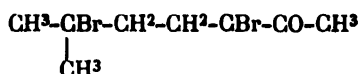
Il se dissout instantanément avec dégagement de chaleur dans l'acide sulfurique étendu en donnant une solution limpide, dont les alcalis séparent le méthyl-2-heptanone-6-ol. C'est le meilleur moyen d'obtenir cet alcool à l'état de pureté parfaite. L'acide chlorhydrique, même étendu, le transforme quantitativement en chlorométhylheptanone.



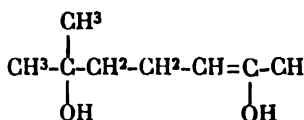
L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique agissent de la même manière.

Le brome en solution dans le chlorure de méthyle est décoloré par une solution dans le même véhicule de triméthylhydrohexone, dans la proportion de une molécule de brome pour une molécule de ce corps. On obtient, après évaporation du chlorure de méthyle, une substance d'une odeur excessivement irritante, comme celle de la bromoacétone, ce qui indique nécessairement qu'il y a du brome fixé sur un atome de carbone, voisin du groupement carbonyle.

Le corps bromé répond sans doute à la formule :



L'hydroxylamine agit sur cet oxyde non saturé, que l'on peut considérer comme l'anhydride du glycol non saturé :



tautomère de l'alcool tertiaire dérivé de l'heptenone, exactement comme sur cet alcool lui-même.

On met en présence une molécule de l'oxyde, une molécule de chlorhydrate d'hydroxylamine, de l'alcool et du carbonate de potasse.

On chauffe une heure au bain-marie, on obtient ainsi l'oxime visqueuse, soluble dans l'eau et bouillant à 172° sous 32 millimètres du méthyl-2-heptanone-6-ol-2.

Cette action de l'hydroxylamine ne laisse aucun doute sur la constitution de la triméthylhydrohexone.

Il est très facile de repasser quantitativement de la triméthylhydrohexone à la méthylheptenone, son isomère. Il suffit de traiter par une solution de HI l'oxyde non saturé; on obtient ainsi la iodo-

méthylheptanone qui, agitée avec une solution alcaline, donne immédiatement la méthylheptenone par perte de HI.

J'ai étudié le produit d'oxydation de la triméthyldehydrohexone par le permanganate de potasse.

On opère sur 143 grammes de $C^8H^{14}O$, 321 grammes de MnO^4K et 14 litres d'eau. Le permanganate est complètement décoloré au bout d'une heure d'agitation. On filtre pour séparer l'oxyde de manganèse, puis on concentre dans le vide jusqu'à un litre.

On agite ensuite assez fortement avec de l'acide sulfurique à 50 0/0, puis on fait dix épuisements à l'éther.

L'éther est évaporé et le résidu de l'évaporation de l'éther est neutralisé exactement par une solution de carbonate de soude.

On filtre cette solution pour éliminer quelques gouttes huileuses, puis on ajoute la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser exactement le carbonate de soude ajouté (48 grammes).

On épuise alors à l'éther et on distille le résidu de l'évaporation de l'éther dans le vide.

La totalité passe de 145 à 165° sous 27 millimètres. Le point fixe est 161-162° sous 25 millimètres.

On obtient ainsi un oxyde visqueux, soluble dans l'eau, mais qui n'a pas voulu cristalliser dans un mélange réfrigérant.

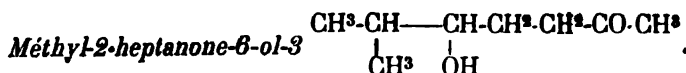
L'analyse correspond à la formule de l'acide lévulique :

	Trouvé.	Calculé pour $CH^3-CO-CH^2-CH^2-CO^2H$.
C.....	52.18	51.72
H.....	7.20	6.89

Cet acide a été caractérisé par son hydrazone qui, après cristallisation dans le benzène, a présenté un point de fusion de 105°. (Fischer a indiqué 108°.)

La formation de l'acide lévulique par l'oxydation de la triméthyldehydrohexone s'explique d'une façon toute naturelle :

L'hydratation de cet oxyde fournit tout d'abord l'alcool tertiaire. Cet alcool tertiaire soumis à l'oxydation se comporte normalement d'après les règles établies en donnant de l'acide lévulique, et très probablement aussi de l'acétone CH^3CO CH^3 .



Nous avons vu que cet alcool secondaire se forme en même temps que l'alcool tertiaire en petite quantité dans l'action de l'acide sulfurique à 50 0/0 sur la méthylheptenone.

Comme cet alcool est indécomposable par la chaleur, il est facile de le séparer de l'alcool tertiaire, qui se décompose totalement en eau et triméthyldéhydrohexone, bouillant à basse température.

La méthyl-2-heptanone-6-ol-3 bout à 127° sous 27 millimètres. Densité = 0,950 ; $n_D = 1,456$ à 23°.

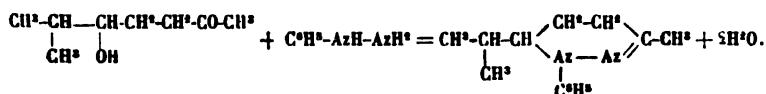
L'anhydride acétique la transforme en dérivé acétylé d'une odeur désagréable.

L'analyse du dérivé acétylé a donné les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}O^2$.
C.....	65.17	64.51
H.....	10.02	9.67

Si on mélange une molécule de phénylhydrazine avec une molécule de cet alcool, il y a combinaison et séparation de deux molécules d'eau. Le produit distillé dans le vide a le même point d'ébullition et les mêmes propriétés physiques et chimiques, en particulier son altérabilité à l'air, que le produit de l'action de la phénylhydrazine sur la méthylheptenone.

La réaction qui donne naissance à ce composé est la suivante :

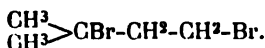


Si on chauffe 60 grammes de cet alcool secondaire avec son poids de chlorure de zinc sous pression réduite, il distille de l'eau et un liquide léger. Ce liquide fractionné à la température ordinaire se scinde en deux parties : les trois quarts sont formés de carbure C^6H^{12} , bouillant vers 130° ; le dernier quart est constitué par la méthylhepténone. Cette dernière a été caractérisée par la formation de son oxime et de la méthylheptanone chlorée.

L'action du chlorure de zinc sur le méthyl-2-heptanone-6-ol-3 montre qu'il y a déshydratation et formation de méthylheptenone. Cette dernière est détruite en partie sous l'action du chlorure de zinc pour fournir le dihydroxylène.

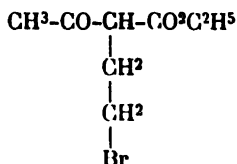
Synthèse de la méthylheptenone.

Barbier et Bouveault (*C. R.* t. 131, p. 1422 ; 1896) ont dernièrement décrit la méthode qui leur a permis de faire la synthèse de la méthylheptenone en partant du bromure d'amylène :



J'ai également réussi à faire la synthèse de la méthylheptenone naturelle et je me suis servi pour cela de l'alcool acétyl-propylique $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Ce corps a été préparé par la méthode décrite par Lipp (*D. ch. G.*, t. 22, p. 1197) qui consiste à faire bouillir avec l'acide chlorhydrique étendu le corps :



obtenu dans l'action du bromure d'éthylène sur l'éther acétylacétique sodé.

L'acétylpropylalcool a été traité par l'acide iodhydrique fumant. On a obtenu ainsi un iodure $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, qui bout à 109-110° sous 25 millimètres. Densité = 1,391 à 0°.

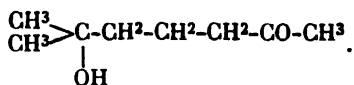
Analyses.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{OI}$.
I.....	58.60	59.90

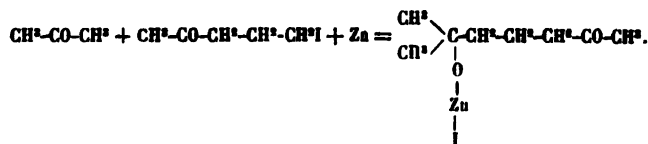
Si on met en présence une molécule de cet iodure avec un excès d'acétone et du zinc en feuilles très minces, le zinc se dissout très lentement. La réaction demande plusieurs mois pour être complète.

Au bout de trois mois la masse a été traitée par l'eau. J'ai éliminé à l'aide d'un courant de vapeur d'eau l'acétone et l'iodure d'acétylpropyle qui n'avaient pas réagi, et le résidu a été épuisé à l'éther.

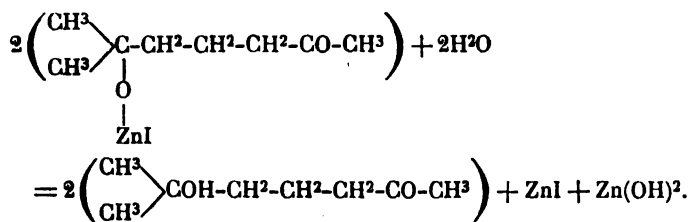
Ce résidu est constitué en partie par l'alcool tertiaire



La réaction qui a pris naissance est la suivante :



Le dérivé organo-métallique traité par l'eau a donné :



Le résidu de l'évaporation de l'éther contenant l'alcool tertiaire a été soumis à la distillation sèche. On a obtenu ainsi quelques grammes de triméthyl-déhydrohexone, qui traité par HI puis agité avec NaOH a donné finalement la méthylheptenone bouillant à 168°.

N° 36. — Sur le prétendu tétrachlorhydrate de leucaniline.

Réponse à M. Miolati; par M. A. ROSENSTIEHL.

Parmi les objections faites à la formule de constitution des fuchsines que j'ai proposée en 1880 (1), il en est une à laquelle je n'ai pas cru devoir répondre jusqu'à présent. Il m'a paru, en effet, difficile d'y voir autre chose qu'une regrettable inadvertance. Mais son auteur ne l'a pas retirée et elle a été reproduite dans un ouvrage de chimie récent comme argument contre cette formule.

Il est donc utile de la discuter.

I. — L'on sait que d'après mes expériences, la rosaniline (2) réagit avec 4 molécules d'acide chlorhydrique et non avec 3, comme on le croyait d'après des expériences que A. W. Hofmann (3), leur auteur, avait considérées lui-même comme inachevées.

J'en ai conclu que l'une des 4 molécules réagit avec l'hydroxyle uni au carbone méthanique et que les trois autres se combinent aux 3 atomes d'azote contenus dans la rosaniline.

D'après cette interprétation, les 3 atomes d'azote de la molécule possèdent des fonctions identiques et en tout comparables aux 3 atomes d'azote de la leucaniline correspondante.

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 34, p. 342 et 426.

(2) *Ibid.*, 3^e série, t. 9, p. 117.

(3) *Proceedings of royal Society*, t. 12, p. 7 et 8.

Cette relation est exprimée dans les deux formules suivantes :



Chlorhydrate de leucaniline.



Chlorhydrate de fuchsine.

C'est contre cette conclusion que sont dirigées les observations de M. Miolati.

II. — L'auteur affirme que la leucaniline (1) aussi absorbe 4 molécules d'acide chlorhydrique, et cette constatation, conclut-il, « retire à l'observation de Rosenstiehl toute signification théorique. »

On ne voit pas bien, à l'examen de la formule de la leucaniline, où pourrait se fixer la quatrième molécule d'acide chlorhydrique, tandis que cela se voit aisément pour la rosaniline. Mais cette considération n'a qu'une valeur secondaire dans une question où les faits sont supérieurs à toute théorie.

Notre attention doit donc se porter sur le fait signalé par M. Miolati :

La leucaniline, mise en suspension dans de l'alcool, est traitée par un courant d'acide chlorhydrique.

Le produit est lavé à l'éther et exposé dans le vide à froid sur de la chaux.

Le dosage du chlore, dans cette substance, conduit à des chiffres trop faibles pour qu'on en puisse déduire la formule $\text{C}^{19}\text{H}^{23}\text{Az}^3\text{Cl}^4$. Aussi l'auteur a-t-il dû admettre la présence d'une molécule d'eau dans sa substance.

Cependant, même dans ce cas, les résultats sont encore trop faibles.

La formule $\text{C}^{19}\text{H}^{19}\text{Az}^3.4\text{ClH.H}^2\text{O}$ demande 131.34.

	Trouvé.			
	I.	II.	III.	IV.
Cl.....	31.06	30.18	29.84	29.92

La formule $\text{C}^{19}\text{H}^{19}\text{Az}^3.3\text{ClH}$ demande 26,68 0/0 de Cl.

L'auteur trouve donc incontestablement un excès de chlore, par rapport à cette dernière formule, et les chiffres qu'il donne se rapprochent plus du tétrachlorhydrate que d'un sel à 3 molécules d'acide.

La présence d'eau de cristallisation doit cependant rendre pru-

(1) *D. ch. G.*, t. 28, p. 1701; *Gazz. chim. ital.*, 1895, t. 25, p. 2.

dent sur les conclusions à tirer de ces analyses. La grande affinité de l'acide chlorhydrique pour l'eau suffit à elle seule pour expliquer l'excédent de chlore trouvé. En effet, cet excédent s'abaisse dès que l'auteur soumet son chlorhydrate à une température de 110° pendant deux heures et demie. La substance perd 3,54 0/0 de son poids et ne renferme alors plus que 28,3 0/0 de chlore ».

Or, la formule à 3 molécules ClH demande seulement 26,68 0/0 de Cl; il y a donc encore un excédent, même dans la substance sèche, et l'auteur en conclut : « Les faits trouvés par moi prouvent clairement qu'on ne peut pas baser la constitution d'une classe de corps sur une observation comme celle faite par M. Rosenstiehl. »

III. — C'est ici que se présente l'inadvertance dont j'ai parlé plus haut.

Pour être logique et convaincant, l'auteur devait présenter, à côté du chiffre donné par l'expérience, ceux que donne le calcul, non seulement pour le trichlorhydrate, mais aussi pour le sel à 4 molécules d'acide.

L'auteur ne l'a pas fait.

Mais dès que l'on répare cette omission, les conclusions se modifient, ainsi qu'on peut le voir par la comparaison des chiffres :

	Calcul pour le tétrachlorhydrate de leucaniline $C^{10}H^{10}Ar^2 \cdot 4ClH$.	Expérience.	Calcul pour le trichlorhydrate de leucaniline $C^{10}H^{10}Ar^2 \cdot 3ClH$.
Cl.....	32.64	28.3	26.68
Différence	—4.34		+1.62

Entre le chiffre qui représente la teneur en chlore du tétrachlorhydrate et celui du trichlorhydrate, il y a la différence 34,64-26,68, soit de 5,96 unités sur lesquelles l'auteur ne trouve que 1,62, c'est-à-dire moins que le tiers, un peu plus que le quart.

Néanmoins, l'auteur juge que ce degré d'approximation est suffisant « pour enlever toute signification théorique aux observations de M. Rosenstiehl ».

On me pardonnera donc de rappeler que mon travail a porté sur quatre fuchsines bien caractérisées, choisies dans diverses classes, savoir : deux dérivés triaminés et un dérivé diaminé du triphénylcarbinol et un dérivé diaminé du diphenylcarbinol, qu'on y a étudié, non seulement les chlorhydrates, mais aussi les bromhydrates, et que l'approximation est telle que, sur sept combinaisons qui ont été analysées, trois seulement présentent un écart en moins, entre

l'expérience et le calcul, et que cet écart est au maximum de

$$\frac{42,77}{42,77 - 42,03} = \frac{1}{59}.$$

Tandis que M. Miolati n'a étudié qu'une seule leucobase, qu'il n'a préparé qu'un seul chlorhydrate et qu'il se contente d'une approxi-

mation *en moins* de $\frac{32,64}{32,64 - 27,30} = \frac{1}{7,5}.$

Il est certain que si l'auteur avait fait ce dernier calcul, il n'eût pas livré à la publicité des résultats dont on ne peut tirer aucune formule.

En réalité, les analyses de M. Miolati cadrent mieux avec la composition du trichlorhydrate qu'avec celle du composé quatre fois acide qu'il croit avoir obtenu.

De sorte que s'il conclut « qu'il a démontré que la leucaniline forme un tétrachlorhydrate, avec la *même probabilité* que M. Rosenstiehl l'a établi pour les bases colorantes », la discussion des chiffres qu'il publie, conduit au résultat précisément opposé à celui que l'auteur avait en vue.

N° 37. — Sur la distinction de la fuchsine S et de la fuchsine ordinaire soumises à la réaction de Schiff; par M. P. CAZENEUVE.

Dans une note parue en juin dernier dans ce journal (1), j'indiquais que la fuchsine S présentait, vis-à-vis des aldéhydes, des propriétés différentes de celles de la fuchsine ordinaire et que c'était là un caractère distinctif ajouté à d'autres que je rappelais, permettant de différencier ces deux fuchsines.

J'ajoute que la fuchsine S, sur laquelle ont porté mes observations, est le produit fabriqué par la *Badische anilin et soda fabrik*, qui serait, d'après M. Ceresole, le directeur de la succursale de Neuville-sur-Saône, de la fuchsine trisulfonée sodique.

M. Léon Lefèvre, dans une note récente (2), discute mes résultats et arrive à conclure que la fuchsine S se comporte différemment que la fuchsine ordinaire avec les aldéhydes, — ce que j'avais avancé, — mais que c'est là une question de doses soit d'aldéhyde, soit d'acide sulfureux, et qu'en somme elles donnent toutes deux la réaction de Schiff.

Je prétends, au contraire, que ces deux fuchsines se différencient

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15-16, p. 723.

(2) *Ibid.*, 3^e série, t. 15-16, p. 1169.

tellement l'une de l'autre, en présence des aldéhydes, après décoloration par l'acide sulfureux, que c'est là un caractère distinctif entre ces deux couleurs, utilisable dans les recherches analytiques et ensuite que la fuchsine S ne présente aucune sensibilité pour rechercher les aldéhydes. Décolorée par l'acide sulfureux, elle ne donne aucune réaction en présence d'une quantité notable d'aldéhyde. De plus, la fuchsine S, plus difficilement décolorable par l'acide sulfureux que la fuchsine ordinaire, *se recoloré constamment au contact de l'alcool pur*, quelles que soient les conditions dans lesquelles on se place. C'est là un fait indubitable qui semble avoir échappé à M. Lefèvre.

Pour donner plus de précision à ces assertions et agir dans des conditions comparatives, recourons à la solution du bisulfite de rosaniline recommandée par Mohler (1) et que je recommandais dans ma note précédente (2). Faisons deux solutions, l'une avec la fuchsine ordinaire, l'autre avec la fuchsine S, suivant la formule :

Eau	200 ^{cc}
Solution de fuchsine au 1/1000 ^e	30
Bisulfite de sodium à 34° B.	20
Acide sulfurique à 66° B.	3

Ayons soin, dans chacune de ces solutions, de n'ajouter l'acide sulfurique, comme le conseille Mohler, qu'après avoir ajouté la solution de bisulfite à la solution de fuchsine.

Expérimentons maintenant sur 10 centimètres cubes de ces solutions incolores, soit le formol, soit l'éthanal en solution dans l'eau à 15 0/0. Une goutte de ces solutions aldéhydiques, dans le bisulfite de fuchsine ordinaire, donne rapidement la réaction violette intense. Des solutions beaucoup plus étendues la donnent également. Avec le bisulfite de fuchsine S, on n'obtient rien. Au contact de solutions aldéhydiques à 40 0/0, le bisulfite de fuchsine S ne réagit pas davantage. *La fuchsine S reste incolore par l'addition d'une goutte de cette solution aldéhydique concentrée.* Il faudrait ajouter un grand excès d'aldéhyde pour obtenir une recoloration; mais, avec l'alcool pur, on obtient d'ailleurs le même résultat avec la fuchsine S, c'est-à-dire qu'on obtient la recoloration de cette dernière. Et ce n'est plus là, dans tous les cas, la teinte violette particulière à la fuchsine ordinaire : c'est la teinte rose primitive simplement régénérée.

(1) *Moniteur scientifique*, 1890, p. 893.

(2) *Loc. cit.*

Comme le veut Mohler pour rechercher les aldéhydes dans les alcools, prenons 10 centimètres cubes d'alcool pur à 50° auxquels nous ajouterons 4 centimètres cubes des solutions fuchsines bisulfiteuses.

Avec le bisulfite de rosaniline, on n'obtient rien ; avec le bisulfite de fuchsine S, on obtient constamment une coloration rose. Et cependant l'alcool est pur.

Autrement dit, la fuchsine S, décolorée par l'acide sulfureux, se recolora au contact de l'alcool pur, fait qui a échappé à M. Lefèvre.

Mais voilà qui est plus singulier. Faisons un mélange de 49 centimètres cubes d'alcool à 50° pur et de 1 centimètre cube solution de formol à 40 0/0. Ajoutons comme précédemment à 10 centimètres cubes de cet alcool 4 centimètres cubes de la solution fuchsine S bisulfitée, la recoloration obtenue est moins intense qu'avec l'alcool pur. Avec le bisulfite de rosaniline ordinaire, la réaction violette est très intense comme l'on sait.

Voilà des faits précis que tout le monde peut vérifier et qui ne font qu'accentuer les observations de ma première note.

M. Léon Lefèvre qui a contesté ces résultats a été mis en humeur de critique surtout par une citation que j'ai faite de son *Traité des matières colorantes*. Je rappelais qu'il prétendait que la fuchsine ordinaire et la fuchsine S se comportaient d'une façon identique à l'égard des réactifs.

M. Lefèvre me répond que je l'ai mal lu ou mal compris.

Or, voici le passage textuel (t. 21, p. 1065) : « La formule de la fuchsine acide n'est pas établie ; on suppose qu'elle renferme un groupe sulfonique dans chaque noyau sans savoir dans quelle position, *elle se comporte envers les réactifs comme la fuchsine* et elle possède même des propriétés basiques plus énergiques. » Mais ce qui doit confirmer le lecteur dans cette confusion établie par M. Léon Lefèvre entre les deux fuchsines, c'est ce qu'il écrit encore à la page 1063 du même volume II, à propos de la fuchsine et de ses analogues :

Elle est décolorée par l'acide sulfureux et les bisulfites ; la solution se recolora par l'action des aldéhydes et constitue un réactif pour déceler ces corps.

Je prétends que la fuchsine S ne constitue nullement un réactif pour déceler les aldéhydes et que son emploi pour cette recherche pourrait conduire à de singulières erreurs.

M. Lefèvre termine sa note en me donnant une leçon d'histoire.

J'aurais eu tort, d'après lui, de regarder comme non démontrées

les combinaisons de fuchsine et d'aldéhydes, dans la réaction signalée par Schiff. Ce dernier les aurait trouvées depuis longtemps.

Comme Schiff n'a fait aucune analyse élémentaire précise, il est permis d'émettre des doutes sur son assertion.

D'ailleurs, comment se fait-il que M. Lefèvre, historien fidèle, n'ait pas cru devoir décrire ces combinaisons de Schiff dans son *Traité des matières colorantes*, si ces combinaisons existent réellement? M. Lefèvre se reprocherait-il cette lacune regrettable?

N° 38. — Sur la transformation des phénols sulfonés dérivés du camphre en orthocrésoldinitré $C^9H^2(CH^3)_{(1)}(OH)_{(2)}(AzO^2)_{(3,5)}$; par M. P. CAZENEUVE.

Nous avons montré qu'en traitant le camphre monochloré normal par l'acide sulfurique concentré à une température relativement basse (1), nous obtenions plusieurs corps nouveaux possédant la fonction phénolique, c'est-à-dire donnant des éthers, bleuissant le perchlorure de fer et ayant fixé le résidu de l'acide sulfurique, formant ainsi de véritables corps sulfonés.

Deux de ces phénols sulfonés se sont formés avec départ de méthyle, dûment constaté dans la réaction et correspondant aux deux formules isomériques



Nous les avons appelés *améthylcamphophénolsulfone* et *acide améthylcamphophénolsulfonique* pour rappeler leur origine, en attendant qu'une dénomination plus rationnelle ressorte de leur constitution quand elle sera mieux connue.

Nous avons publié postérieurement un mémoire montrant que ces deux sulfophénols, que nous avons plus spécialement étudiés au milieu de plusieurs autres phénols sulfonés congénères, donnaient un *propylnitrophénol* au contact de l'acide azotique étendu d'un peu d'eau et à la chaleur du bain-marie (2).

Incidemment, nous avons signalé l'action à froid de l'acide azotique fumant (3) qui nous avait paru donner un corps correspondant à la formule d'un tétranitré $C^9H^2O(AzO^2)^4(SO^2)(OH)^2$.

Le dosage de l'azote et du baryum dans le sel barytique concor-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1890, t. 3, p. 678, et t. 4, p. 715.

(2) *Ibid.*, 3^e série, t. 7, p. 251 (1892); et surtout t. 9, p. 80 (1893).

(3) CAZENEUVE, *Comptes rendus*, t. 110, p. 964; *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 4, p. 718.

dait avec cette formule. Un examen insuffisant de ce corps, mal purifié et obtenu en petite quantité, nous avait indiqué la persistance du groupe sulfonique. De là, la formule hypothétique calculée, correspondante à un tétranitré (1).

Nous avons repris l'étude de ce dérivé en opérant sur une quantité plus considérable de camphosulfophénols. Nous avons reconnu ainsi que ce corps, parfaitement purifié, ne renferme plus d'acide sulfurique et correspond en définitive à un dinitrocrésol connu.

Pour obtenir ce dérivé dinitré, on introduit soit le corps $C^9H^{12}(SO^2)(OH)^2O$, soit son isomère $C^9H^{12}(SO^2H)(OH)O$ dans cinq fois son poids d'acide azotique fumant refroidi entre 0 et 10°. Le corps brunit, puis se dissout. Après quelques minutes de contact, on projette le mélange dans trois fois son poids d'eau glacée. Un corps jaune se précipite qu'on recueille et qu'on lave à l'eau froide. On fait cristalliser plusieurs fois dans dix fois son poids d'alcool à 93° bouillant. On obtient environ 50 0/0 de rendement en opérant dans les conditions ci-dessus. Au-dessous de 0°, la dissolution des sulfonés ne s'effectue que difficilement. Au-dessus de 10°, l'attaque, au contraire, est trop vive et une portion notable de substance est complètement détruite avec dégagement de vapeurs rutilantes.

Le corps obtenu de sa cristallisation dans l'alcool se présente sous forme de longues aiguilles d'un beau jaune, surtout solubles dans l'alcool bouillant. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante qui, par refroidissement, laisse déposer des cristaux. La vapeur d'eau l'entraîne à la distillation.

Il fond à 86-87°. A la température ordinaire, il émet des vapeurs et jaunit le papier qui le recouvre. Chauffé vers 200°, il se colore en jaune foncé ; au delà de 250°, il entre en ébullition en se décomposant partiellement avec dégagement de vapeurs rutilantes. Chauffé sur une lame de platine, il brûle avec une flamme éclairante. Projeté dans un creuset chauffé au rouge, il détone, quoique moins vivement que l'acide picrique.

Il n'a pas de pouvoir rotatoire, pas plus que les phénolsulfonés d'ailleurs d'où il dérive.

Il a une saveur légèrement piquante sans amertume.

Il a une puissance colorante considérable. Il teint la soie et la laine sans mordant. La teinte paraît solide au savon et à la lumière.

(1) Ce prétendu tétranitré signalé dans le deuxième supplément du *Dictionnaire de chimie* de Wurtz (p. 985) doit donc être rayé de la littérature.

Il ne donne pas la réaction de Liebermann. A l'analyse, ce corps a donné :

	Trouvé.		Calculé pour $C^7H^5(AzO^2)^2OH$.
	I.	II.	
C.....	42.03	•	42.21
H.....	3.67	•	3.51
Az.....	•	14.09	14.07

Le poids moléculaire du corps a été pris par voie cryoscopique au sein de la benzine.

Nous avons trouvé $M = 192,2$. La formule $C^7H^5(AzO^2)OH$ exige 198, nombre très rapproché.

Ce dinitrocrésol donne des sels monométalliques renfermant la plupart de l'eau de cristallisation. Il donne un dérivé amidonitré et un dérivé diamidé. Nous décrirons ces sels et ces dérivés dans une note spéciale.

Chauffé pendant trois heures avec un excès d'ammoniaque à 180° , il fournit une dinitrotoluidine, fusible à 208° , qui est la dinitro-o.-toluidine.

Le point de fusion de ce dinitrocrésol, soit $86-87^\circ$, et la production de cette dinitrotoluidine orthodérivée, nous ont permis de l'identifier avec l'orthocrésol dinitré $C^6H^2(CH^3)_{(1)}(OH)_{(2)}(AzO^2)^2_{(3,5)}$, que Neville et Winther ont obtenu en traitant les acides diazotoluol-sulfonique et crésylolsulfonique par l'acide azotique étendu et chaud (1), ou encore que Noelting et Salis ont produit par la nitration du dérivé diazoïque de la nitro-o.-toluidine (2). Neville et Winther ont trouvé comme point de fusion $85^\circ,8$. Noelting et Salis ont trouvé 86° . Nous trouvons $86-87^\circ$. Sans aucun doute, notre corps est identique à l'orthocrésol dinitré déjà connu.

Les autres crésols dinitrés ont des points de fusion différents et ne donnent pas d'ailleurs de la dinitro-o.-toluidine très caractéristique. Le paracrésol dinitré, qui fond à 84° , donne de plus des sels sans eau de cristallisation.

Ce dérivé benzénique, obtenu méthodiquement et par voie successive aux dépens du camphre, prête à une interprétation théorique qu'il nous paraît utile d'aborder dans une note spéciale.

(1) B. H. C. NEVILLE et A. WINTHER, *D. ch. G.*, t. 13, p. 1946; *Bull. Soc. chim.* (2), t. 36, p. 246.

(2) E. NOELTING et E. SALIS, *D. ch. G.*, t. 14, p. 987; *Bull. Soc. chim.* (2), t. 37, p. 163.

N° 39. — Sur la constitution du camphre et les phénols nitrés dérivés ; par M. P. CAZENEUVE.

Les produits d'oxydation du camphre, acides camphonique, camphanique et camphoronique, sans compter les acides camphoréniques ont fait rejeter l'idée d'une chaîne *propyle* dans la formule du camphre.

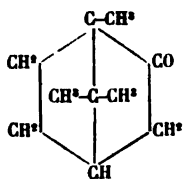
La transformation ordinaire du propyle en carboxyle sous l'influence de l'acide azotique concentré dans les corps propylés, l'absence de phénomène d'oxydation analogue dans le camphre, plaident contre l'hypothèse d'une chaîne propylée dans ce corps, bien que le paracymène, dans les phénomènes de déshydratation, apparaisse en quantité notable et semble être l'hydrocarbure fondamental.

Plusieurs chimistes ont été amenés en se basant sur ces faits à donner au camphre une formule où le propyle dissimulé peut apparaître par suite de la rupture d'une chaîne fermée. C'est ainsi que le paracymène et le carvacrol prendraient naissance aux dépens du camphre.

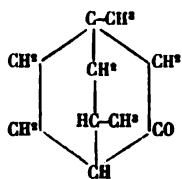
MM. Norman Collie (1), Oddo (2), Bouveault (3), Bredt (4), Tiemann (5), se sont efforcés de construire des schémas réalisant ces conditions.

M. Béhal qui a effectué des recherches fort intéressantes sur les acides camphoréniques (6), est également partisan d'une formule à chaîne centrale, permettant d'expliquer la formation des acides du camphre en rompant une chaîne sans détruire le caractère cyclique de la molécule.

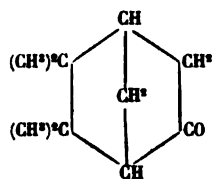
M. Béhal n'a pas encore publié la formule qu'il donne au camphre. Nous ne retiendrons donc que les formules de Bredt, de Bouveault et de Tiemann :



Formule de Bredt.



Formule de Bouveault.



Formule de Tiemann.

(1) *D. ch. G.*, t. 25, p. 1108.

(2) *Gazz. chim. ital.*, 1891, t. 20, vol. II.

(3) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 7, p. 527; 1892.

(4) *D. ch. G.*, t. 27, p. 2092, et t. 28, p. 3047.

(5) *Ibid.*, t. 28, p. 1079.

(6) *Bull. Soc. chim.*, t. 43, p. 517 et suiv. dans le même volume.

lesquelles donnent la physionomie des conceptions nouvelles.

On remarquera que le schéma de Bredt, postérieur, je crois, à celui de Bouveault, en diffère peu. M. Tiemann prétend que sa formule permet de mieux interpréter la transformation simple de la camphoroxime en nitrile campholénique. Il faut convenir qu'en revanche la formule de Bouveault explique plus simplement la formation du paracymène par rupture de la chaîne centrale.

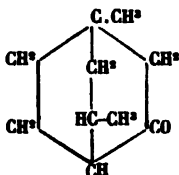
Sans ouvrir une discussion analytique d'ensemble sur ces formules, discussion qu'on retrouvera, d'ailleurs, dans les mémoires de ces auteurs, nous nous sentons tout disposés à adopter la formule de M. Bouveault.

Nous sommes de ceux que ne passionnent nullement ces débats théoriques sur la constitution des corps. Etant donné surtout ce fait inéluctable, fait d'expérience incontesté, de la migration des atomes dans les réactions, il est toujours futile de verser des flots d'encre pour défendre des positions d'atomes dans une structure moléculaire. Pour les corps complexes qui donnent une infinité de dérivés comme le camphre, on aboutira fatalement à des schémas variés suivant qu'on accorde la préséance à telle réaction sur telle autre.

L'important est d'adopter une formule dont les groupements fonctionnels soient mis en relief et qui tiennent compte de l'ensemble des propriétés et de la formation des principaux dérivés.

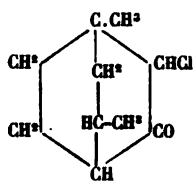
Les formules de Bouveault et de Bredt sont satisfaisantes à cet égard et méritent d'être retenues.

Toutefois pour expliquer nos phénols nitrés obtenus et spécialement l'orthocrésol dinitré $C^6H^2(CH^3)_{(4)}(OH)_{(2)}(AzO^2)_{(3,5)}$ nous sommes tenté de modifier légèrement ces formules. Le CO, dans la position 3 plutôt que dans la position 2, facilite notre interprétation de l'enchaînement des réactions. Nous aurions ainsi la formule

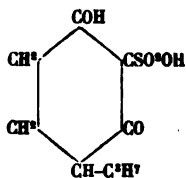


Formule de Bouveault modifiée.

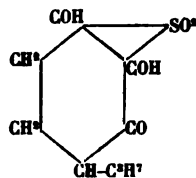
Nos dérivés obtenus s'enchaineraient de la façon suivante :



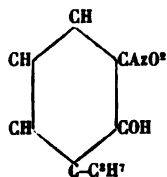
Camphre monochloré.



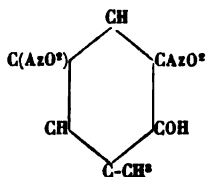
Acide camphosulfonique.



Camphosulfone.



Propylnitrophénol.



Orthocrésoldinitré.

N° 40. — Sur quelques sels et quelques dérivés de l'orthocrésoldinitré; par M. P. CAZENEUVE.

L'orthocrésoldinitré $C^6H^3(CH^3)_{(1)}(OH)_{(2)}(AzO^2)_{(3.5)}$ que nous avons obtenu aux dépens du camphre par transformations successives et que divers chimistes ont préparé dans d'autres réactions (1) donnent des dérivés prévus par la théorie qui méritent d'être publiés.

Nous avons préparé les sels de potassium, d'ammonium, de barrium et de calcium, puis l'orthocrésolamidonitré, l'orthocrésoldiamidé, enfin l'éther acétique de l'orthocrésol dinitré.

I. a) *Orthocrésoldinitré potassique* $C^6H^3(AzO^2)OK$. — Il s'obtient en saturant par la potasse en léger excès une solution aqueuse bouillante d'orthocrésoldinitré. Par refroidissement, on obtient des cristaux orangés sous forme de paillettes, correspondant à la formule $C^6H^3(AzO^2)_3OK$. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce sel ne renferme pas d'eau de cristallisation.

L'analyse a donné :

	Trouvé.	Théorie.
K	15.96	16.52

b) *Orthocrésoldinitré ammonique* $C^6H^3(AzO^2)_3O(AzH^4), H^2O$. — Ce sel s'obtient en saturant l'orthocrésoldinitré par l'ammoniaque. Il est très soluble dans l'eau, moins soluble dans l'eau chargée d'ammoniaque, soluble dans l'alcool. Il cristallise en petites ai-

(1) R. H. C. NEVILLE et A. WINTHER, *D. ch. G.*, t. 13, p. 1946. — E. NOELTING et E. SALIS, *Ibid.*, t. 14, p. 987.

guilles jaune d'or. Il paraît renfermer une molécule d'eau de cristallisation. Il perd de l'ammoniaque dans le vide sur l'acide sulfurique. Le dosage de l'azote par le sel desséché à l'air correspond à un sel monohydraté :

	Trouvé.	Théorie.
Az	11.85	12.01

c) *Orthocrésoldinitré barytique* ($C^7H^5(AzO^2)^2O$) $^2Ba, 2H^2O$. — Ce sel s'obtient en décomposant le carbonate de barium par une solution bouillante de dinitrocrésol. Le liquide prend rapidement une teinte orangée.

Filtré bouillant, il laisse déposer des cristaux en aiguilles d'un sel hydraté qui perd son eau dans le vide et à 100°. D'orangé qu'il était le sel devient rouge vif, rappelant comme aspect l'amide chromique. Les chiffres d'analyse concordent avec la présence de deux molécules d'eau :

	Trouvé.	Théorie.
H ² O	6.65	6.32

Le dosage du baryum dans le sel anhydre a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Ba.....	25.42	25.75

Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

d) *Orthocrésoldinitré calcique* ($C^7H^5(AzO^2)^2O$) $^2Ca, H^2O$. — On obtient ce sel de calcium en faisant bouillir aux sein de l'eau l'orthocrésoldinitré avec du carbonate de chaux en excès. Après filtration, dès que le dégagement d'acide carbonique a cessé, on concentre au bain-marie. On obtient des cristaux en aiguilles très fines, jaune d'or, solubles dans l'eau et dans l'alcool et renfermant une molécule d'eau de cristallisation. En perdant cette eau à 100°, le sel calcique devient d'un rouge d'acide chromique comme le sel barytique. Peu à peu à l'air ces sels anhydres de barium ou de calcium reprennent de l'humidité avec la teinte jaune d'or primitive.

Le dosage de l'eau a donné en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H ² O	4.71	4.32

Pour le calcium, nous avons trouvé en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Ca.....	4.51	4.80

II. *Orthocrésoldinitré acétylé* $C^7H^5(AzO^2)^2(OC^2H^3O)$. — Une heure d'ébullition avec l'anhydride acétique transforme l'orthocrésoldinitré en dérivé acétylé. Il suffit de précipiter par l'eau et de faire cristalliser dans l'alcool. On obtient un corps sensiblement

blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, soluble dans l'éther, très soluble dans la benzine. Cet éther est très facilement saponifiable par les alcalis. Il est fusible à 95°.

L'analyse centésimale a donné :

	Trouvé.	Théorie.
Az.....	11.09	11.15

III. *Orthocrésolamidonitré* $C^7H^5(AzO^2)(AzH^2)OH$. — En faisant bouillir l'orthocrésoldinitré ammoniacal en solution aqueuse avec un excès de sulphydrate d'ammonium on le transforme en orthocrésolamidonitré. On chasse par l'ébullition l'excès de sulphydrate d'ammonium. Après refroidissement, on sature avec précaution par l'acide chlorhydrique. Il se précipite un corps verdâtre qu'on lave et qu'on sèche rapidement dans le vide. On le fait cristalliser dans la benzine bouillante, qui donne par refroidissement des aiguilles brun rougeâtre fondant à 165° en émettant des vapeurs.

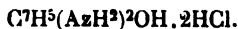
Ce corps a donné à l'analyse en centièmes :

	Trouvé.	Théorie pour $C^7H^5(AzO^2)(AzH^2)OH$.
Az.....	16.45	16.57

La solubilité de cet amidonitré, soit dans les alcalis, soit dans les acides, confirme sa nature. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine et ses homologues.

Cet amidonitré paraît se former également par l'action du sulfure de sodium et par celle de l'amalgame de sodium, mais l'opération est plus difficile à régler. Il se dégage de l'ammoniaque.

IV. *Orthocrésoldiamidé* $C^7H^5(AzH^2)_2OH$. — Bouilli avec de l'étain et de l'acide chlorhydrique, en évitant un trop grand excès d'acide, l'orthocrésoldinitré se décolore en même temps qu'il se précipite de l'oxychlorure d'étain. Le liquide filtré se colore en rose à l'air. On précipite l'étain par un courant d'hydrogène sulfuré. On chasse l'hydrogène sulfuré par l'ébullition et on fait passer un courant d'acide sulfureux dans la solution jusqu'à complet refroidissement. On filtre et on évapore dans le vide sur l'acide sulfurique et la chaux sodée. On obtient ainsi un chlorhydrate cristallisé en aiguilles à peine colorées, soluble dans l'eau, dans l'alcool, insoluble dans l'éther et correspondant à la formule



	Trouvé.		Théorie.
	I.	II.	
Az.....	13.05	"	13.20
Cl.....	"	33.90	33.49

Nous n'avons pas isolé la base libre très altérable.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la préparation du glycol éthylnique; Louis et Paul HENRY [*Bull. de l'Acad. royale de Belgique* (3), t. 32, p. 402]. — En chauffant directement à sec le bromure d'éthylène avec l'acétate de potasse fondu et pulvérisé, on obtient facilement la diacétine éthylnique. Il est utile de faire réagir la quantité nécessaire d'acétate en plusieurs fois; on distille une première fois jusqu'à sec après avoir fait bouillir le temps suffisant à reflux, puis, au produit distillé on ajoute la seconde moitié de l'acétate alcalin et on fait bouillir de nouveau. Rendement 75 0/0. On peut rendre l'opération plus simple en se servant comme véhicule d'une certaine quantité d'acétine.

La saponification de la diacétine se fait avec des rendements de 98-99 0/0 en chauffant dans un autoclave pendant six heures à 165° (pression : 24 atm.) 1 partie de diacétine, 2 parties d'alcool méthylique et 0,25 parties d'eau.

Avec l'alcool éthylique la saponification exige sensiblement le double de temps.

Dans ces circonstances l'alcool agit comme pourvoyeur de l'eau, mais il a sur celle-ci l'avantage de donner non de l'acide acétique (ébull. 118°), mais un éther bouillant beaucoup plus bas (56 ou 76°). Cette considération a son importance pour le procédé suivant dont chacun appréciera la supériorité sur tous les procédés anciens :

On prend 300 grammes d'acétate de potassium (7 0/0 d'eau), 300 grammes d'alcool méthylique et on ajoute à la solution 25 grammes d'eau et 290 grammes $C^2H^4Br^2$. On chauffe pendant deux à 3 heures vers 150° (pression : 20 atm.), on mélange les produits de la réaction et on chauffe encore une heure. On filtre; en distillant on recueille une certaine quantité de liquide pouvant servir aux lavages de la masse saline que l'on achève d'épuiser par l'alcool méthylique. La solution chauffée encore une dizaine d'heures vers 165° est soumise au fractionnement. S'il y a de l'acétate on l'élimine par addition de HCl. Si la présence de bromure alcalin provoque des soubresauts, on arrête la distillation, on ajoute de l'alcool, on filtre et on distille. Rendement 92 0/0.

En augmentant la proportion d'alcool méthylique d'environ un tiers, on peut réduire le temps de chauffe à cinq heures en tout.

Avec l'alcool éthylique, rendement 86 0/0.

M. DELACRE.

BIBLIOGRAPHIE.

Leçons de chimie biologique normale et pathologique ; par M. A. GAUTIER.

Les *Leçons de chimie biologique* que je publie aujourd'hui complètent mon *Cours de chimie minérale, organique et biologique*, 2^e édition.

Dans l'*Introduction*, après avoir décrit la constitution et le fonctionnement chimique de la cellule, j'expose les mécanismes synthétiques grâce auxquels se produit la matière organique chez les êtres vivants. L'ouvrage est ensuite divisé en cinq parties :

La Première Partie est consacrée à l'étude détaillée des *Principes constitutifs des animaux et des plantes*. La description des matières albuminoïdes, des nucléines, des lécithines, etc., a reçu de notables additions ou modifications. On trouvera aussi dans cette Première Partie plusieurs chapitres nouveaux sur les albumotoxines, les ptomaines, les ferments, etc.

La Deuxième Partie traite des *Tissus, humeurs et sécrétions*. A propos des muscles, du sang, des glandes, en particulier, j'ai donné un grand nombre de documents nouveaux.

La Troisième Partie est réservée à l'histoire chimique des *Fonctions générales* : respiration, digestion, urination, génération. J'y décris en même temps les méthodes d'analyse du suc gastrique, des urines, du lait, etc.

Dans la Quatrième Partie j'expose les *Mécanismes de la nutrition*, de l'assimilation et de la désassimilation cellulaires. J'essaye d'expliquer, le fonctionnement de la cellule, en analysant les rôles respectifs de l'eau, des sels, des ferments ; séparant les phénomènes d'hydrolyse, des déshydratations, réductions, oxydations. Partant ensuite des principes albuminoïdes fondamentaux des protoplasmas, je montre comment, en vertu de fermentations et d'hydratations successives, ces principes se transforment, en dehors de toute accession de l'oxygène, en *produits* plus simples, urée, uréides, hydrates de carbone, corps gras, destinés à être rejetés au dehors ou soumis aux phénomènes d'oxydation qui fournissent à l'animal la majeure partie de sa chaleur et de sa puissance.

J'espère avoir donné dans cette quatrième partie des preuves convaincantes de l'origine presque uniquement anaérobie de l'urée chez les animaux.

Enfin, dans la Cinquième Partie je traite des *Sources de l'énergie* et des lois de ses transformations chez l'animal. Corrélativement j'expose les règles de l'alimentation normale qui fournit à l'entretien de cette énergie.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 20 JANVIER 1897.

Présidence de M. A. HALLER.

MM. GUNTZ et MASSON, en préparant de l'iodure d'aluminium par l'action de l'iode sur l'aluminium en poudre très fine dans un courant de CO^2 , ont remarqué que l'incandescence produite dans la réaction est due non à la combinaison de $\text{Al} + \text{I}$, mais à la combustion de l'aluminium dans CO^2 en présence de AlI^3 .

Ils ont vérifié, en outre, que la présence du chlorure d'aluminium facilite beaucoup la combustion de l'aluminium en poudre dans CO et CO^2 , et que, dans ce cas, la réaction se passant à plus basse température, le carbone mis en liberté se combine presque intégralement pour donner le carbure Al^4C^3 , découvert par M. Moissan. La réaction pouvant s'écrire :



l'action de AlCl^3 semble être générale. MM. Guntz et Masson en poursuivent l'étude.

M. HELD a cherché à substituer au procédé de Cahours et Cloëz, pour la préparation du chlorure de cyanogène, un procédé plus pratique et surtout plus économique.

Au lieu de saturer de chlore une solution refroidie de cyanure de mercure, opération longue et pénible, il s'est adressé à une solution de cyanure de zinc et de potassium. On dissout 260 gr. (4 mol.) de cyanure de potassium supposé pur dans l'eau, on y ajoute 95 grammes (1/3 de mol.) de sulfate de zinc et on complète

la dissolution à 8 litres. On sature de chlore à froid; l'absorption se fait très facilement et on interrompt le courant de chlore quand le précipité de cyanure de zinc qui s'est formé à un moment donné s'est presque complètement redissous. La solution ne renferme pas alors d'excès de chlore, elle peut être employée aussitôt préparée et elle renferme 30 grammes par litre de chlorure de cyanogène utilisable.

M. MINGUIN, ayant constaté que tous les succinates de camphols stéréoisomères sont isomorphes, s'est proposé de voir si ce phénomène d'isomorphisme se poursuivait dans d'autres dérivés des bornéols.

Il s'est d'abord adressé aux bornylates de bromal et aux bornylates de chloral et à ce propos il donne les constantes cristallographiques des bornylates de bromal α et α .

Ce sont des cristaux appartenant au système monoclinique. L'angle du prisme est de $81^{\circ}24'$; l'inclinaison de $6^{\circ}15'$. On observe des modifications sur les arêtes h et g , sur les angles e , sur les arêtes d . Les faces p sont très développées; la zone verticale du prisme disparaît souvent presque complètement par suite du développement des faces octaédriques. En somme, les cristaux sont très déformés.

M. FÉRÉE, ayant eu l'occasion d'analyser l'amalgame de fer solide obtenu par compression à la main à travers la peau de chamois, et ayant trouvé une composition différente de celle indiquée par Joule dans les mêmes circonstances, a repris l'étude des amalgames de fer.

Par compression à la main, il prépare l'amalgame FeHg^3 . Celui-ci, soumis successivement à des pressions de 50, de 100 et de 200 kilogrammes par centimètre carré, donne naissance aux amalgames FeHg , $\text{Fe}^{10}\text{Hg}^7$ et Fe^3Hg .

Lorsque l'on distille dans le vide à 250° ces différents amalgames, on obtient un métal compact d'un aspect noirâtre, lentement attaqué par les acides étendus, bien qu'il soit pyrophorique. Il est presque aussi dur que le fer ordinaire et il prend l'éclat métallique sous le pilon. Au contraire, l'amalgame chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène abandonne du fer d'un gris brillant.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**N° 41. — Sur un nouvel accumulateur électrique ;
par M. D. TOMMASI.**

Cet accumulateur est caractérisé par des électrodes constituées par une enveloppe tubulaire ou gaine en celluloïd chimiquement pur perforé d'une multitude de petits trous.

Au centre de cette gaine est placé un grillage en plomb antimoine servant uniquement de conducteur au courant et nullement de support aux matières actives (comme cela a lieu dans tous les autres systèmes d'accumulateurs) (1) et en contact sur chacune de ses faces avec une couche d'oxyde de plomb (2) préservée de toute chute ou désagrégation par l'enveloppe perforée qui l'emprisonne.

Cette disposition a pour conséquence immédiate de doubler à poids égal la proportion de la matière agissante et par suite la capacité de l'accumulateur (3). Ainsi s'explique la supériorité de cet accumulateur au triple point de vue de la capacité, de la légèreté et du volume, ainsi sont obtenus tous les desiderata si difficiles à réaliser pour la traction, l'éclairage et la propulsion maritime.

Pour obtenir les enveloppes, on plonge dans de l'eau chaude une feuille de celluloïd perforée et lorsqu'elle s'est suffisamment ramollie on la replie sur un mandrin en fer ayant les dimensions et la forme que l'on désire donner à l'enveloppe tubulaire ou gaine. Cela fait on réunit les bords de l'enveloppe au moyen d'un enduit au celluloïd (4). On obtient ainsi une gaine en forme de parallépipède dont on ferme l'une des extrémités au moyen d'un morceau

(1) Ce dispositif présente en outre l'avantage que le grillage de plomb n'est pour ainsi dire presque pas attaqué par l'acide sulfurique. Ce fait a été constaté par MM. les ingénieurs du P.-L.-M. sur une batterie après dix-huit mois de service.

(2) On peut également mettre du plomb spongieux, soit dans les deux électrodes, soit seulement dans l'électrode négative.

(3) Cet accumulateur renferme 70 à 75 0/0 de matière active, tandis que les accumulateurs à plaques n'en contiennent que 25 à 30 0/0.

(4) Cet enduit se prépare en faisant macérer pendant quarante-huit heures environ des déchets de celluloïd dans l'acétone ou l'acide acétique cristallisable additionné d'alcool à 40°.

de cellulôïd non perforé, dont les bords ont été préalablement recouverts d'enduit au cellulôïd.

Dans cette enveloppe, on introduit le grillage en plomb antimoine et l'on remplit l'intervalle avec une pâte semi-fluide formée d'oxyde de plomb délayé dans l'acide sulfurique dilué. L'excédent de matière active étant enlevé, l'électrode est soumise à une pression convenable de façon à obtenir une masse très poreuse parfaitement homogène et ayant partout une égale épaisseur.

Les électrodes ainsi préparées sont soumises à une douce température et lorsqu'elles sont complètement sèches, on les nettoie avec une éponge légèrement mouillée, puis après les avoir essuyées on fixe sur chacune de leurs faces latérales, au moyen de l'enduit au cellulôïd dont nous avons précédemment parlé, des baguettes en cellulôïd destinées à maintenir l'écartement qui doit exister entre chaque élément et d'empêcher, par conséquent, tout contact ou communication entre les électrodes de signe différent.

Le récipient destiné à contenir les électrodes est en bois dur rendu absolument étanche au moyen d'un garnissage en cellulôïd (1).

Ce récipient est fermé par un cadre sur lequel on a fixé une lame de verre ou une feuille de cellulôïd transparent, au travers de laquelle il est facile de contrôler le niveau du liquide et le fonctionnement de l'appareil.

Ce couvercle, fermé hermétiquement sans interposition d'aucun métal, en dehors de ses avantages pour le transport, met également les appareils à l'abri des poussières.

Ces récipients supportent sans se rompre ni se détériorer les chocs accidentels qui peuvent se produire dans le service journalier.

L'accumulateur étant monté, on remplit le récipient d'eau acidulée, puis on le soumet à l'action du courant électrique.

La charge se fait à un régime qui peut atteindre 3 à 4 ampères par kilogramme d'électrodes.

En cas de nécessité, ce régime peut être augmenté sans autre inconvénient qu'une utilisation moins parfaite du courant de charge.

La décharge peut varier de 1 à 4 ampères par kilogramme d'électrodes et même plus.

En effet, ces accumulateurs supportent sans aucun inconvénient des intensités de décharge allant de 7 à 8 ampères et même plus

(1) On peut également employer des récipients entièrement constitués par du cellulôïd.

(12 à 15 ampères) dans les cas d'efforts variables lorsque des coups de force sont nécessaires.

Cette décharge intensive peut durer un certain laps de temps.

Cela constitue un avantage considérable, attendu qu'aucun accumulateur connu ne peut affronter de si fortes décharges sans être rapidement détruit.

Constantes électriques.

Force électromotrice initiale.....	2,4 volts
— moyenne.....	2 —
Capacité par kilogramme d'électrodes	22 à 25 ampères-heure
Rendement en ampères-heure.....	95 pour cent
— en watts-heure.....	80 —

Pour une capacité de 22 ampères-heure utilisables, on a adopté une moyenne de régime de décharge pouvant varier de 1 à 3 ampères par kilogramme d'électrodes. Il est évident que si l'on employait un régime moindre, la capacité augmenterait.

Disons, en terminant, que cet accumulateur est exploité en France par la *Société Fulmen*, en Suisse par la *Société germano-suisse* de Fribourg, en Belgique par la *Société industrielle des tramways* de Liège, en Angleterre par *The international electric storage*, etc.

N° 42. — Sur la vitesse de la réduction de l'acide chromique par l'acide phosphoreux; par M. G. VIARD.

Lorsque deux corps dissous réagissent progressivement l'un sur l'autre pour donner un produit également dissous, on sait que la vitesse de la réaction change à chaque instant : 1° parce que la quantité de matière à transformer diminue; 2° parce que la dilution augmente; 3° parce que la présence du produit de la réaction influe sur sa vitesse.

Dans les premières études faites sur ce sujet, on a simplifié artificiellement la question en laissant de côté l'influence tant de la dilution que du produit de la réaction; la vitesse de celle-ci est alors à chaque instant proportionnelle au poids de matière transformable ce qui se traduit par

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x),$$

x étant la quantité transformée à l'époque t et A la quantité initiale; et il a été fait un certain nombre d'expériences qui concordent sensiblement avec cette formule.

Mais dans le cas où la dilution et le produit formé agissent tous deux dans le même sens, pour retarder la réaction par exemple, on ne doit pas être surpris de trouver en défaut la formule précédente. La plupart du temps, la marche de la réaction peut alors être représentée par l'expression

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x)^n,$$

dans laquelle n peut s'écarter notablement de l'unité.

C'est ce qui a lieu dans la réaction de l'acide chromique sur l'acide phosphoreux, réaction qui se prête bien à une étude de ce genre pour deux raisons : la réduction, comme presque toutes celles qu'elle effectue à froid l'acide phosphoreux, se fait très lentement, si lentement même qu'à 0° les solutions (lorsqu'elles ne sont pas trop étendues) finissent au bout de plusieurs mois par se prendre en gelée avant que la réaction soit complète; de plus la quantité d'acide chromique subsistant peut, ce qui est indispensable, être déterminée très rapidement.

Ce dosage se faisait en prélevant avec une pipette jaugée un volume connu du mélange et en y versant du sulfate ferreux ammoniacal en solution fortement acide; la quantité d'acide chromique subsistant se déduisait du volume de sel ferreux nécessaire pour achever de le réduire; la fin de la réaction était connue en touchant des gouttes de ferricyanure de K étalées sur une assiette. Ce procédé qui, en général, comporte de longs tâtonnements est susceptible ici d'une grande rapidité parce que l'on sait approximativement le volume de liqueur ferreuse qu'il faudra verser. Si un certain volume de mélange exige au début N^{e} de liqueur ferreuse et au bout d'un jour $N - n$, il faudra au bout de deux jours un nombre de centimètres cubes compris entre $N - n$ et $N - 2n$. D'ailleurs, lorsqu'on a déjà obtenu quelques chiffres, on peut, en traçant la courbe, prévoir avec une approximation beaucoup plus grande le volume qu'il faudra verser. Dans de telles conditions le dosage peut se faire en 2 ou 3 minutes,

Pour que ce mode d'opérer soit légitime, il faut, bien entendu, que l'acide phosphoreux n'exerce pas d'action réductrice sur le sulfate ferrique qui prend naissance. C'est ce que l'expérience vérifie : l'acide phosphoreux ajouté à un sel ferrique le décolore, mais sans le réduire et la solution continue à donner avec le ferricyanure de K la réaction des sels ferriques.

On peut d'ailleurs faire un contrôle direct : on ajoute de l'acide phosphoreux à un volume donné d'acide chromique et, aussitôt

après cette addition, on y verse du sel ferreux jusqu'à réduction complète. On opère de même avec un égal volume d'acide chromique non additionné d'acide phosphoreux; et on constate qu'il faut verser, dans les deux cas, le même volume de sel ferreux.

L'acide phosphoreux préparé à la manière ordinaire (par la décomposition du trichlorure de P) contient toujours une petite quantité d'acide phosphorique. Il fallait voir si cet acide n'influa pas sur les résultats : des expériences comparatives faites avec de l'acide phosphoreux additionné de quantités connues d'acide phosphorique ont montré que la présence de ce dernier accélère la réaction, mais que cet effet ne devient sensible que pour une proportion incomparablement plus grande que celle qui souille l'acide phosphoreux.

Ainsi on avait pour l'acide chromique réduit après deux jours :

Avec de l'acide phosphoreux seul.....	32.9
Avec de l'acide phosphoreux additionné de 1/10° d'acide phosphorique.....	33.1
Avec de l'acide phosphoreux additionné de 1/5° d'acide phosphorique.....	34.7

L'acide phosphoreux employé ne contenant guère plus de 1/100° d'acide phosphorique, l'influence de ce dernier est absolument négligeable.

Les expériences ont été faites à la température de 0° et avec diverses concentrations. J'appellerai solutions normales celles qui contiennent respectivement par litre 1/2 molécule soit 55 grammes d'anhydride phosphoreux ou 50^{gr},1 d'anhydride chromique¹. 4 volumes de solution chromique exigeaient par suite 3 volumes de solution phosphoreuse



On a employé en outre des solutions dont les concentrations étaient respectivement 1/10°, 2/10°, 3/10°, 5/10° et 7/10° des solutions normales. La richesse des solutions phosphoreuses était déterminée par la méthode de Rose (réduction du chlorure mercurique).

(1) Il n'a pas été fait d'expériences avec de plus fortes concentrations parce qu'il devient alors trop difficile d'éviter un échauffement initial qui fausserait la vitesse de la réaction.

La marche de la réaction peut, sans grande erreur, être représentée par la formule

$$\frac{dx}{dt} = K(A-x)^4.$$

On en déduit

$$t = \frac{1}{3KA^3} \times \frac{A^3 - (A-x)^3}{(A-x)^3}$$

ou, posant pour abrégé $C=3KA^3$

$$(A-x)^3 = \frac{A^3}{1+Ct};$$

ce qui donne x quand C est connu.

Chaque expérience fournit une valeur de C . On peut prendre la moyenne de ces valeurs et, en la substituant dans l'équation précédente, calculer x au bout d'un temps donné. C'est ainsi qu'ont été obtenues les valeurs de x calculées dans le tableau suivant. x est calculé en centièmes de la quantité d'acide chromique initiale. En d'autres termes $A=100$.

TEMPS en jours.	CONCENTRATIONS											
	1/10.		2/10.		3/10.		5/10.		7/10.		10/10.	
	x trouvé.	x calculé.	x trouvé.	x calculé.	x trouvé.	x calculé.	x trouvé.	x calculé.	x trouvé.	x calculé.	x trouvé.	x calculé.
1.....	3,9	3,7	8,7	9,1	13,8	14,3	22,0	22,1	29,1	29,1	36,1	35,9
2.....	7,1	6,9	15,3	15,5	22,3	22,9	32,9	32,4	40,5	39,9	47,2	46,7
3.....	9,7	9,7	20,0	20,5	28,5	28,8	39,6	38,8	47,0	46,1	53,2	52,6
4.....	12,3	12,3	24,0	24,5	33,3	33,2	44,0	43,3	51,0	50,4	57,0	56,6
5.....	14,4	14,5	27,6	27,7	37,0	36,7	47,3	46,7	»	»	59,5	59,5
7.....	18,4	18,4	33,1	32,9	42,2	42,0	53,0	51,6	»	»	63,0	63,5
10.....	23,5	23,1	39,1	38,5	47,6	47,5	56,5	56,6	»	»	66,2	67,4
15.....	28,9	29,0	45,3	44,8	53,8	53,4	61,3	61,7	»	»	69,5	71,4
20.....	»	»	49,4	49,1	»	»	64,4	65,1	»	»	71,4	74,0
30.....	»	»	54,8	54,9	»	»	68,0	69,2	»	»	74,2	77,2
45.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	76,8	80,1
60.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	78,3	81,9
	C = 0,12		C = 0,33		C = 0,59		C = 1,12		C = 1,80		C = 2,89 (Moyenne des 10 prem. jours).	

La concordance relative (du moins pour les valeurs de x ne dépassant pas trop 60 0/0 entre les résultats du calcul et ceux de

l'observation ne doit pas faire illusion sur la valeur de la formule $\frac{dx}{dt} = K(A - x)^4$. Elle signifie simplement que $\frac{dx}{dt}$ est une fonction de $A - x$ dans le développement en série de laquelle le terme $(A - x)^4$ est prépondérant. Si $\frac{dx}{dt} = K(A - x)^4$ était la loi exacte du phénomène, les valeurs de $C = 3KA^3$ fournies par chaque expérience devraient osciller irrégulièrement autour d'une moyenne. Le tableau suivant relatif aux solutions normales montre qu'il n'en est pas ainsi.

Temps.....	1	2	3	4	5	7	10	15	20	30	45	60
Valeur de C..	2,83	2,89	2,92	2,89	2,81	2,68	2,49	2,28	2,09	1,91	1,76	1,61

C passe par un maximum lorsque la moitié environ de l'acide chromique est réduite et décroît ensuite régulièrement pour tomber à la fin des expériences (au bout de soixante jours) à la valeur 1,61; aussi les valeurs de x calculées en donnant à C la valeur 2,80 moyenne des dix premiers jours, diffèrent-elles pour quarante-cinq et soixante jours de près de 4 0/0 des valeurs calculées.

Les autres concentrations présentent des résultats analogues, mais avec des écarts beaucoup moindres. Voici, par exemple, le tableau des valeurs de C relatif à la concentration 5/10°.

Temps.....	1	2	3	4	5	7	10	15	20	30
Valeur de C....	1,41	1,15	1,18	1,17	1,17	1,15	1,15	1,08	1,06	0,98

A mesure que la dilution augmente, les variations de C sont moins accusées et l'écart entre x observé et x calculé va en diminuant.

On peut, en portant t en abscisse et C en ordonnée, tracer des courbes continues qui mettent bien en évidence les variations de C. Ces courbes peuvent servir pour étudier l'influence de la dilution sur la réaction; en les prolongeant en effet jusqu'à leur rencontre avec l'axe des C, on obtient graphiquement la valeur initiale de C qui ne diffère de la vitesse initiale KA^4 que par une constante. On peut par ce procédé (auquel il ne faut naturellement pas demander

trop de précision) reconnaître que les valeurs initiales de C pour des concentrations $n/10^{\circ}$ et $n'/10^{\circ}$ sont liées par la relation.

$$\frac{C_n}{C_{n'}} = \frac{n^{1.4}}{n'^{1.4}},$$

ce qui permet de calculer toutes les valeurs initiales de C en fonction d'une d'entre elles. En prenant pour point de départ la concentration moyenne $5/10^{\circ}$ pour laquelle le tracé graphique donne à C la valeur initiale 1,08, on obtient le tableau suivant :

Concentrations.	Valeurs initiales de C .	
	trouvées.	calculées.
1.....	0.12	0.11
2.....	0.31	0.30
3.....	0.55	0.53
5.....	1.08	(donnée)
7.....	1.75	1.73
10.....	2.78	2.85

Ainsi la vitesse initiale de la réaction varie à peu près proportionnellement à une puissance de la concentration dont l'exposant 1,4 ne diffère pas beaucoup de $3/2^{\circ}$.

(Travail fait au laboratoire de l'Ecole normale supérieure).

N° 43. — L'épuration de l'acétylène (1); par MM. A. BERGE et A. REYCHLER.

Le carbure de calcium commercial ne possède guère les caractères d'une substance bien définie : outre un excès de carbone, il renferme des composés sulfurés et phosphorés. L'acétylène dégagé par l'action de l'eau sur un pareil produit est lui-même très impur, et constitue un mélange gazeux dans lequel l'hydrogène sulfuré et la phosphamine entrent pour une proportion non négligeable.

La première de ces impuretés est facile à écarter. Il suffit de faire passer l'acétylène brut à travers une solution de potasse ou de soude caustique, pour lui enlever complètement la propriété de précipiter en noir une solution de sulfate cuivrique et de noircir le cuivre métallique.

Mais ce lavage n'arrête que des traces non dosables d'hydrogène phosphoré. D'une manière générale nous pouvons dire que la plu-

(1) Procédé breveté.

part des réactifs qui se trouvent indiqués comme étant capables d'absorber ou de décomposer la phosphamine prise à l'état concentré, se sont montrés inefficaces lorsque nous avons voulu les faire servir à l'épuration de l'acétylène. L'acide sulfurique, plus ou moins dilué et fortement refroidi, n'agit pas mieux que le reste. Aussi l'acétylène commercial renferme-t-il généralement toute sa dose originale d'impuretés phosphorées.

Nous avons cependant réussi à retenir et à doser la phosphamine par les procédés suivants.

1° En faisant passer l'acétylène brut à travers l'eau de brome (C. Willgerodt, *D. ch. G.*, 1895, p. 2107). Ce réactif arrête parfaitement toutes les impuretés; mais il s'épuise rapidement, ne se laisse guère régénérer, et transforme en dérivés bromés une partie de l'acétylène. Il offre un excellent moyen de reconnaître et de doser les produits secondaires apportés par le gaz brut, mais ne servirait que difficilement d'épurateur industriel.

2° Lorsqu'on fait passer l'acétylène commercial, préalablement désulfuré par la potasse, à travers deux ou trois flacons de Woolf renfermant une solution acide de chlorure mercurique (1), on observe la formation d'un trouble blanc, qui s'accroît de plus en plus et finit par se condenser en un précipité blanc jaunâtre. La réaction est absolument quantitative, en ce sens qu'un excès d'hydrogène phosphoré précipite tout le mercure, tandis qu'un excès de liquide laveur produit une épuration parfaite, et laisse passer un gaz dans lequel on ne découvre plus de phosphore par le réactif de M. Willgerodt.

Le précipité obtenu ne renferme point d'acétylène. Il se dépose convenablement et se laisse isoler par décantation ou par filtration. Chauffé à l'ébullition avec de l'acide nitrique plus ou moins étendu, il passe en dissolution et fournit une liqueur qui ne demande que l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique pour pouvoir servir immédiatement à l'épuration de l'acétylène. Ce deuxième procédé ne dépense donc que de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique; il n'entraîne aucune perte de mercure.

3° Nous avons pu nous assurer qu'il est possible d'obtenir directement, à l'aide de l'acide nitrique, l'oxydation de l'hydrogène phosphoré contenu dans l'acétylène. L'acide nitrique pur agit d'une

(1) Composée par exemple de 80 parties d'eau, 20 d'acide chlorhydrique et 8 à 12 de chlorure mercurique. L'acidité de la liqueur empêche la précipitation du chlorure par l'acétylène lui-même. Le chlorure mercurique peut être remplacé par d'autres sels solubles du même métal.

manière insuffisante. Pour que le lavage soit parfait, il convient de faire usage d'un acide renfermant de petites quantités de certains sels métalliques. Les sels de fer, de cuivre, de vanadium et, en général, des métaux qui offrent plusieurs degrés d'oxydation, peuvent ici rendre service. Pour appliquer cette dernière méthode, on opère d'abord la désulfuration de l'acétylène par un passage dans une solution de soude caustique. On oxyde ensuite la phosphamine par de l'*acide nitrique* légèrement dilué, renfermant *un sel de cuivre*. Pour empêcher tout entraînement de vapeurs acides, on termine les opérations par un passage sur de la chaux.

Les procédés que nous venons d'esquisser permettent non seulement de purifier l'acétylène brut, mais encore d'en effectuer l'*analyse quantitative*. On commence par déterminer exactement le rendement gazeux du carbure employé. Partant ensuite d'un poids connu de carbure, on lance le gaz obtenu à travers une série de trois laveurs, dont le premier renferme une solution de soude caustique, et les deux autres une solution mercurique acide. La liqueur alcaline retient tout le soufre à l'état de sulfure : rien de plus facile que de faire passer cet élément à l'état de sulfate de baryum. La liqueur mercurique donne un dépôt qui renferme tout le phosphore : en dissolvant le précipité dans de l'acide nitrique bouillant, on obtient une solution renfermant de l'acide phosphorique et analysable d'après la méthode de M. Sonnenschein (molybdate d'ammonium, mixture magnésienne). Il suffit dès lors de calculer le soufre en H^2S et le phosphore en PH^3 pour connaître la composition volumétrique du gaz (1).

Les carbures qui ont servi à nos essais fournissaient de l'acétylène renfermant par mètre cube (à 0°) :

	H^2S .	PH^3 .
Carbure n° 1.....	1032 ^{cc}	945 ^{cc}
— n° 2.....	1417	985

Nous ne nous sommes pas attachés à isoler les traces d'ammoniaque et les autres impuretés que l'acétylène commercial peut renfermer. Nous nous contentons d'appeler l'attention sur les deux produits secondaires qui forment l'objet de cette étude, et qui se distinguent par leur caractère vénéneux. L'hydrogène sulfuré et la phosphamine sont d'ailleurs de nature à déprécier la valeur de l'acétylène à d'autres points de vue; ils nuisent au pouvoir éclairant et rendent le gaz impropre aux applications qu'il pourrait

(1) Avec cette restriction que le phosphore peut se trouver partiellement à l'état de P^2H^4 , spontanément inflammable.

recevoir dans l'industrie chimique; en outre ils peuvent éventuellement préparer l'attaque de certains métaux usuels et favoriser ainsi la formation d'acétylures explosifs.

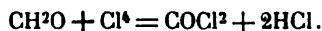
N° 44. — Action du chlore et du brome sur l'aldéhyde formique; par M. A. BROCHET.

Ainsi que je l'ai montré dans un travail précédent (1), l'action du chlore sur l'alcool méthylique donne une certaine quantité d'oxyde de carbone et d'anhydride carbonique. Il m'a paru intéressant de faire réagir le chlore sur l'aldéhyde formique elle-même, afin de voir si ces produits de décomposition prenaient naissance, par suite d'une réaction secondaire ou résultaient directement de l'attaque de l'alcool.

La formaldéhyde commerciale, dissolution d'un polymère non défini dans un mélange d'eau et d'alcool méthylique, ne pouvait, par suite de la présence du dernier composé, être utilisée; j'ai eu recours au produit solide, le trioxyméthylène.

Action du chlore sur le trioxyméthylène.

Cette réaction a été étudiée par M. Tschtschenko (2) qui obtint un mélange d'acide chlorhydrique et d'oxychlorure de carbone, ce qui donnait à penser que le chlore se substitue simplement à l'hydrogène de l'aldéhyde formique



J'ai repris l'expérience en mettant la matière concassée en petits fragments dans un tube en U et en employant le chlore liquide. Le courant gazeux ainsi obtenu ne renferme pas d'air, ce qui simplifie de beaucoup l'analyse.

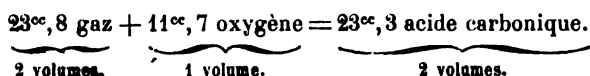
A la lumière diffuse et à froid, il n'y a aucune action, au moins immédiatement, mais si l'on plonge le tube en U dans un vase renfermant de l'eau tiède, la décoloration du gaz se fait de suite. Cependant les produits obtenus troublent à peine l'eau de baryte, il n'y a donc formation que d'une quantité excessivement faible d'acide carbonique et par conséquent de chlorure de carbonyle.

Le gaz, lavé par une solution alcaline, brûle avec la flamme bleue caractéristique et est absorbé *intégralement* par le chlorure cuivreux acide. C'est de l'oxyde de carbone à peu près pur, ainsi

(1) A. BROCHET *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 43, p. 681.

(2) TISCHTSCHENKO, *Journ. Soc. phys. chim. R.*, t. 49, p. 470.

que le montre l'analyse eudiométrique après dessiccation par la potasse.

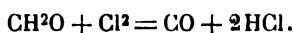


Le chlore, agissant sur l'aldéhyde formique, enlève donc l'hydrogène et met l'oxyde de carbone en liberté.

En opérant au soleil l'attaque a lieu à froid et les gaz renferment de l'oxychlorure, mais ce composé provient de l'action ultérieure du chlore sur l'oxyde de carbone formé; en effet, on peut le faire varier dans le mélange gazeux depuis 1 jusqu'à 100 0/0 suivant la vitesse du courant de chlore, l'attaque du trioxyméthylène étant assez lente.

L'estimation de l'oxychlorure de carbone était faite en dosant l'acide carbonique dans le mélange des gaz recueilli sur la cuve à eau.

Ces résultats montrent donc évidemment que dans la chloruration de l'alcool méthylique, la formation d'oxyde de carbone tient à l'action directe du chlore, non pas sur l'alcool, mais sur l'aldéhyde formique déjà obtenue, d'après l'équation



D'ailleurs ces gaz carbonés ne se produisent pas dès le début, mais seulement au bout d'un certain temps. La présence de l'acide carbonique est due au passage transitoire par l'oxychlorure de carbone.

Action du brome sur le trioxyméthylène.

M. Tischtschenko a étudié l'action du brome sur le trioxyméthylène à 100°; il a obtenu de l'oxyde de méthyle dibromé symétrique, de l'acide bromhydrique, de l'acide carbonique et un peu d'oxyde de carbone. L'action à froid est également très intéressante.

Lorsque l'on mélange 1 centimètre cube de brome et 1 gramme de trioxyméthylène on obtient une poussière à peine humide, laquelle abandonnée en tube scellé, soit dans l'obscurité, soit à la lumière diffuse, donne au bout de deux jours un mélange pâteux complètement liquéfié au bout de huit. Le tube renferme une certaine pression due à un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

En introduisant un tube analogue au précédent dans l'eau bouillante, la liquéfaction a lieu en moins d'une minute mais on ne constate aucune pression si le tube est ouvert immédiatement. En

maintenant au contraire l'appareil à 100° pendant une demi-heure, la pression finale est assez forte et j'ai pu recueillir 24^{cc},8 de gaz formés par :

HBr.....	Traces
CO ²	22.6 %
O.....	3.2
CO.....	58.8
Résidu (Az ?).....	15.4

Si l'on chauffe plus longtemps et à une température plus élevée, la pression augmente considérablement; mais la teneur en oxyde de carbone devient bientôt nulle; il se forme davantage d'anhydride carbonique et surtout de l'acide bromhydrique en quantité considérable.

Au lieu d'opérer à la lumière diffuse, on peut placer le tube contenant le mélange au soleil, on constate alors que les grains de trioxyméthylène imbibés de brome et placés à la surface se liquéfient instantanément; mais étant donnés la couleur et l'aspect du produit qui devient pâteux, la liquéfaction totale demande une heure. J'ai pu recueillir ainsi 53^{cc},4 de mélange gazeux contenant 78 0/0 d'oxyde de carbone et seulement 2 0/0 d'anhydride carbonique.

Un échantillon du gaz, prélevé sur la totalité, permet de constater la combustion, avec flamme bleue de l'oxyde de carbone; un autre, agité avec du sang dilué, donna avant et après réduction les bandes d'absorption de l'hémoglobine oxycarbonée.

Pour faire l'analyse eudiométrique, en supprimant la présence de l'air, ce qui permet d'éviter le passage par le chlorure cuivreux acide, un tube à essai a été rempli d'anhydride carbonique avant sa fermeture. Après avoir été chauffé une demi-heure au bain-marie, il a donné 34 centimètres cubes de gaz absorbables en totalité par le chlorure cuivreux ammoniacal. La combustion, après traitement par la potasse, a donné :

13^{cc},8 de gaz + 7^{cc} d'oxygène = 13^{cc},6 d'acide carbonique.

L'action du brome sur le trioxyméthylène à 100° m'a permis de constater à côté de la présence des produits signalés par M. Tischchenko un fait intéressant. Les deux corps chauffés au bain-marie dans la proportion de 20 grammes de trioxyméthylène et 20 centimètres cubes de brome donnent un liquide se séparant en deux couches, sensiblement égales, au bout de quatre ou cinq heures. La couche inférieure est formée d'oxyde de méthyle

dibromé symétrique; quant à la couche supérieure, je croyais que c'était simplement une solution d'acide bromhydrique renfermant un excès de brome, mais le liquide distillant au-dessous de 80° renferme une certaine quantité de *bromure de carbonyle*; au contact de l'eau, lentement à froid et plus rapidement à chaud, il se dégage un courant régulier d'acide carbonique.

Ce bromure de carbonyle a été obtenu, pour la première fois, par M. Besson (1), à côté du chlorobromure en faisant réagir le bromure de bore sur le chlorure de carbonyle.

Par suite du grand excès de brome et d'acide bromhydrique que renfermait le mélange, je n'ai pu isoler ce produit intéressant à l'état de pureté, en suivant la méthode originale de M. Besson, laquelle consiste à enlever rapidement l'excès de brome par une solution concentrée d'hyposulfite de sodium.

Le bromure de carbonyle semble provenir de l'action directe du brome sur l'oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique dont je signalai la présence dans les produits de l'action du brome et du chlore sur l'alcool méthylique résultent donc vraisemblablement de l'action ultérieure de ces halogènes sur l'aldéhyde formique produite dans la première phase de la réaction.

N° 45. — Considérations relatives à l'action du chlore sur l'alcool éthylique; par M. A. BROCHET.

La chloruration de l'alcool éthylique a été étudiée successivement par Thenard (2), Liebig (3), Dumas (4), Regnault (5), Malagutti (6) et Lieben (7). Il y a dix-huit mois, M. Fritsch publia un travail sur ce même sujet (8) et donna en même temps l'action du chlore sur l'acétone (9) et sur l'éther (10). Il émit à ce sujet quelques théories sur la chloruration de ces différents corps. La théorie de M. Fritsch en ce qui concerne l'alcool est assez complète mais je ne partage pas entièrement son avis au moins pour les débuts de la réaction. Cette étude est d'ailleurs excessivement délicate

(1) BESSON, *Comptes rendus*, t. 120, p. 190.

(2) THENARD, *Ann. Chim. Phys.*, 1^{re} série, t. 61, p. 308.

(3) LIEBIG, *ibid.*, 2^e série, t. 49, p. 146.

(4) DUMAS, *ibid.*, 2^e série, t. 56, p. 113.

(5) REGNAULT, *ibid.*, 2^e série, t. 69, p. 161; t. 71, p. 353.

(6) MALAGUTTI, *ibid.*, 2^e série, t. 70, p. 359; 3^e série, t. 16, p. 5.

(7) LIEBEN, *ibid.*, 3^e série, t. 52, p. 314; *D. ch. G.*, t. 3, p. 907.

(8) FRITSCH, *Lieb. Ann.*, t. 279, p. 288.

(9) FRITSCH et SCHUMACHER, *ibid.*, t. 279, p. 301.

(10) FRITSCH, *ibid.*, t. 279, p. 310.

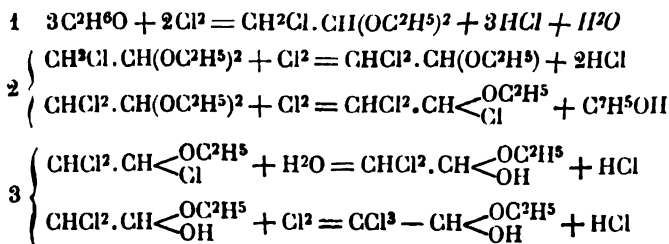
étant donnée la quantité de réactions secondaires qui peuvent se produire. Une des raisons, peut-être la principale, pour lesquelles la recherche est si difficile dans le cas de l'alcool éthylique naît de la facilité avec laquelle les aldéhydes chlorées en C² donnent des hydrates et des alcoolates, composés qui à leur tour forment une série très complexe d'anhydrides mixtes dont on a pu isoler déjà un très grand nombre; certains de ces produits se forment simultanément et facilitent le passage d'une réaction à l'autre; aussi existe-t-il des termes de transition difficiles à caractériser, ces produits obtenus étant toujours des mélanges impossibles à séparer.

Si au contraire on s'élève dans la série, les réactions deviennent beaucoup plus nettes, les actions secondaires se produisent moins facilement, la tendance que possèdent les aldéhydes chlorées de donner des hydrates et des alcoolates devenant rapidement nulle, aussi les produits formés par une réaction subsistent-ils de ce fait beaucoup plus longtemps et sont par conséquent plus facilement isolables.

Dans une série de mémoires publiés au *Bulletin* depuis cinq ans, j'ai étudié la chloruration des alcools isobutylique, propylique, méthylique, etc., c'est à la suite de ces recherches et grâce aux faits acquis que j'ai été amené à l'époque où M. Fritsch faisait ses communications à étudier la chloruration de l'alcool éthylique.

D'après M. Fritsch, le premier produit formé est l'alcool monochloré sur lequel le produit inattaqué en excès réagit pour donner l'alcoolate d'aldéhyde; ce composé se transforme en acétal puis monochloracétal et dichloracétal avec lesquels l'acide chlorhydrique, résultant de la réaction, donne respectivement les éthers di et trichlorés, sous l'influence de l'eau provenant des réactions précédentes; l'éther trichloré passe à l'état d'alcoolate d'aldéhyde dichloré et, par dernière substitution du chlore, donne l'alcoolate de chloral.

La réaction se passe donc en trois phases que M. Fritsch représente par les trois séries d'équations suivantes :



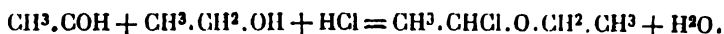
M. Fritsch admet que le premier produit formé est l'alcool chloréthylque $\text{CH}^3.\text{CH}=\text{Cl}(\text{OH})$; cette hypothèse, proposée par M. L. Henry (1), permet en effet d'expliquer d'une façon générale la formation d'aldéhydes dans l'action du chlore sur les alcools; ces composés très instables, perdant facilement HCl .

M. Fritsch suppose ensuite que cet alcool chloré, réagissant sur l'alcool en excès, donne de l'alcoolate puis de l'acétal, lequel se transforme successivement en mono et dichloracétal; sous l'influence de l'acide chlorhydrique ces deux produits donneraient alors les éthers di et trichlorés. Sur ces différents points, je ne suis plus d'accord avec M. Fritsch. Si la formation d'alcoolate d'aldéhyde est admissible, il n'en est pas de même de la transformation de ce produit en acétal dès le début et à froid et il est encore plus difficile d'expliquer le passage des acétals chlorés aux éthers chlorés correspondants. Natterer (2), il est vrai, a signalé que l'acétal dichloré donne sous l'influence de l'acide chlorhydrique, de l'éther trichloré, mais cette réaction n'a lieu qu'à chaud, soit à l'air libre, soit en tube scellé comme je l'ai vérifié; elle n'a lieu également qu'avec l'acétal pur, exempt d'alcool, car celui-ci, déjà à froid et à plus forte raison à chaud, produit la réaction inverse et régénère l'acétal. Si dans un mélange d'alcool et d'acétal on fait passer à chaud un courant d'acide chlorhydrique on n'obtiendra l'éther chloré correspondant à l'acétal employé que lorsque tout l'alcool aura passé à l'état de chlorure d'éthyle.

M. Fritsch admet également que les alcoolates se forment dès le début subissent différentes transformations et finalement se retrouvent à la fin, cela est assez difficile à expliquer.

Les acétals ne sont, à mon avis, que des produits de formation secondaire, détruits par les réactions inverses de celles qui leur ont donné naissance.

L'ensemble des réactions qui se produisent dans la chloruration des alcools éthylique et autres devient facile à expliquer en admettant la réaction de Wurtz et Frapolli. Ces auteurs en faisant réagir l'acide chlorhydrique gazeux sur un mélange d'alcool et d'aldéhyde obtinrent un liquide plus tard identifié avec l'oxyde d'éthyle monochloré et donnant de l'acétal avec l'alcoolate de sodium

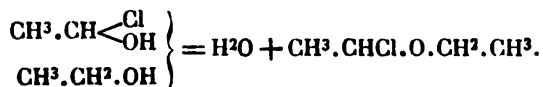


Le mécanisme de cette réaction, difficile à saisir, devient simple

(1) L. HENRY, *D. ch. G.*, t. 6, p. 744.

(2) NATTERER, *Mon. f. Ch.*, t. 5, p. 496.

en admettant que l'aldéhyde est transformée en alcool chloréthyl-
lique par le gaz chlorhydrique et qu'il y a déshydratation sous
l'influence de l'acide chlorhydrique entre une molécule de ce pro-
duit et une molécule d'alcool.



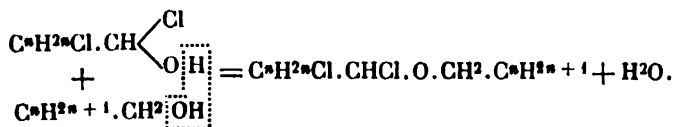
La formation d'alcool chloréthyl-lique dans ces conditions n'est
d'ailleurs pas une simple hypothèse puisque l'on obtient de cette
façon l'alcool chlorométhyl-lique.

La réaction de Lieben (aldéhyde + HCl) s'explique aisément de
même.

Wurtz et Frapolli avaient remarqué que l'éthylate de sodium
réagissant sur l'éther monochloré donnait de l'acétal, mais ce
produit s'obtient également par simple action de l'alcool. L'eau
produit également la réaction qui est facilitée par les alcalis et les
carbonates. Pour certains alcools et dans quelques cas particuliers
il y a formation non d'acétal mais d'alcoolate.

Les oxydes chlorés obtenus par la réaction de Lieben se com-
portent de même, les alcools donnant des acétals, l'eau des
aldéhydes.

Ces réactions sont absolument générales; elles sont cause des
complications qui se produisent pendant la chloruration des alcools
de la série grasse. L'action du chlore sur les alcools éthylique,
propylique, isobutylique et isoamylique, donne directement les
alcools dichlorés, lesquels fournissent les éthers dichlorés d'après
la réaction de Wurtz et Frapolli :



L'alcool méthyl-lique seul se comporte d'après la réaction de
Lieben.

L'obtention des acétals chlorés indiquée par M. Fritsch n'est
donc pas le fait direct de l'action du chlore sur l'alcool éthylique
et leur préparation par ce procédé est due aux réactions secon-
daires produites sous l'influence de l'eau et de l'alcool pendant le
lavage, la saturation de l'acide, etc.

D'ailleurs M. Fritsch reconnaît lui-même que pour avoir un bon
rendement il faut ajouter de l'alcool au liquide chloré.

Lorsque l'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique dans un mélange d'alcool et d'aldéhyde, on obtient suivant les quantités relatives de chaque produit, soit la réaction de Wurtz et Frapolti, soit celle de Lieben.

En 1886, MM. Claus et Trainer (1) firent remarquer que l'action du gaz chlorhydrique sur différents mélanges d'alcools et d'aldéhydes donnait, à côté des oxydes chlorés, les acétals correspondants non prévus par Wurtz et Frapolti. Comme je l'ai montré précédemment, cette critique n'est pas absolument justifiée; il se peut en effet que lorsque l'on fait réagir le gaz sur un tel mélange, au début, l'alcool réagisse sur le produit chloré, mais cela n'a lieu qu'en faible proportion, en tout cas l'action secondaire n'a pas lieu en faisant tomber peu à peu l'aldéhyde dans l'alcool refroidi et saturé d'acide chlorhydrique, saturant à nouveau et distillant dans le vide la couche éthérée pour la débarrasser de l'humidité et de l'acide chlorhydrique.

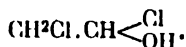
Mais il faut bien se garder de *laver* et *surtout de neutraliser* le produit obtenu; les carbonates, sous l'influence du peu d'humidité que renferment toujours les oxydes ainsi préparés, les décomposent facilement en donnant une certaine quantité d'acétal, d'autant plus forte que le produit était plus humide.

N° 46. — Théorie de l'action du chlore sur l'alcool éthylique; par M. A. BROCHET.

A la suite des remarques contenues dans le mémoire précédent, ou déjà publiées (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 25, p. 16), j'ai été amené à présenter la théorie suivante permettant d'expliquer l'ensemble des faits qui se produisent dans la chloruration de l'alcool éthylique.

Dès le début, le chlore arrivant dans l'alcool, donne de l'acétate d'éthyle, mais à cause de la concentration, la limite d'acidité au-dessous de laquelle l'éther acétique peut se former est vite atteinte et il se forme de l'alcool monochloré; celui-ci également et pour les mêmes raisons, ne se produit plus pour une certaine teneur en acide chlorhydrique.

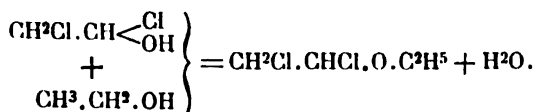
A partir de ce moment, la réaction fournit directement de l'alcool éthylique dichloré :



La marche de l'opération devient alors normale; ce composé

(1) CLAUD et TRAINER, *D. ch. G.*, t. 19, p. 3007.

prend naissance constamment, mais sous l'influence *déshydratante* de l'acide chlorhydrique, il y a formation d'éther dichloré d'après la réaction de Wurtz et Frapolli :



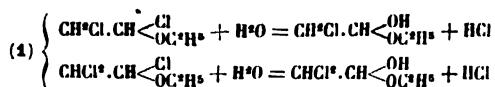
Mais en même temps que cette première série de réactions se produit, le chlore se combine par substitution au composé déjà formé tout en attaquant l'alcool et lors même que celui-ci est encore en excès, de sorte qu'au lieu d'avoir de l'éther dichloré pur, il est souillé d'éther trichloré



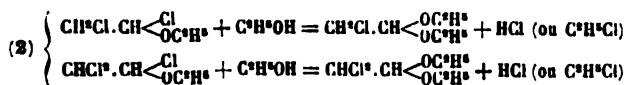
lequel, finalement, se trouve en excès, même en refroidissant constamment et surtout si on laisse la température s'élever un peu. C'est alors que la chloruration devient plus difficile, la substitution du troisième atome d'hydrogène par le chlore ne se faisant qu'à chaud.

Il faut alors élever la température ou tout au moins ne plus refroidir; l'acide chlorhydrique dont le liquide est saturé se dégage, partie à l'état libre, partie à l'état de chlorure d'éthyle. Deux séries de réactions peuvent se produire : les éthers di et trichlorés, se trouvent en présence, d'une part de l'alcool en excès, d'autre part de l'eau formée dans la réaction, ces deux liquides constituant la couche supérieure.

L'eau agit sur les éthers chlorés pour donner les alcoolates correspondants :



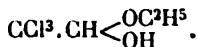
L'alcool de son côté donne les acétals :



A mesure que la température s'élève et lorsque l'alcool a complètement disparu, la réaction inverse se produit, l'acide chlorhydrique transforme les acétals en oxydes chlorés et la réaction s'effectue, non seulement pour les composés formés dans cette phase, mais également pour une certaine quantité d'acétals formés

dès le début et qui se trouvent dans la couche inférieure du produit de la chloruration à froid. En définitive, les réactions (4) sont les seules qui persistent.

Pendant ce temps, le chlore continue à se substituer à l'hydrogène et transforme les dérivés dichlorés en trichlorés pour arriver finalement à l'alcoolate de chloral



Quant à la couche huileuse qui se sépare à un certain moment, elle est variable comme composition suivant la température, la concentration de l'alcool, la vitesse du courant gazeux, etc.; elle est constituée en majeure partie d'oxyde d'éthyle di ou trichloré, le peu d'acétals qu'elle contient provient de l'action de l'alcool sur ces derniers produits avant la saturation du milieu par le gaz chlorhydrique.

La chloruration de l'alcool éthylique se comprend ainsi aisément et est comparable en conséquence à celle des autres alcools de la série grasse que j'ai étudiés.

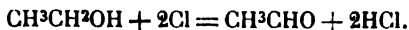
N° 47. — Sur le chloral au point de vue industriel;
par M. A. TRILLAT.

Mode de formation du chloral. — L'action du chlore sur l'alcool a été diversement interprétée par les chimistes. On peut cependant admettre que la réaction du chlore sur l'alcool se passe en plusieurs phases différentes :

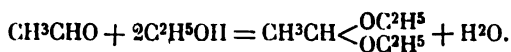
- 1° L'alcool est transformé par le chlore en aldéhyde;
- 2° L'aldéhyde se combine avec l'alcool pour former l'acétal;
- 3° L'acétal est successivement transformé en acétal monochloré, bichloré et trichloré;
- 4° L'acétal trichloré, sous l'influence de l'acide chlorhydrique, se décompose en alcoolate de chloral et en chlorure d'éthyle;
- 5° Les groupes éthyliques sont enlevés par addition d'acide sulfurique;
- 6° Le chloral s'unit à une molécule d'eau pour donner l'hydrate de chloral.

Ces transformations peuvent être expliquées par les réactions suivantes :

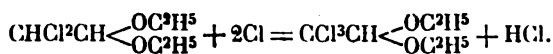
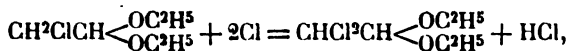
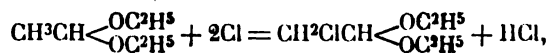
L'alcool est transformé par le chlore en aldéhyde :



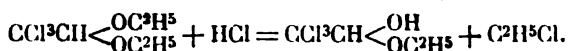
L'aldéhyde se combine avec l'alcool pour former l'acétal :



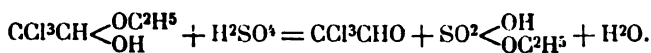
L'acétal est successivement transformé en acétal monochloré, bichloré et trichloré :



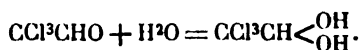
L'acétal trichloré est décomposé par l'acide chlorhydrique en alcoolate de chloral et en chlorure d'éthyle :



L'acide sulfurique enlève les groupes éthyliques :



Le chloral s'unit à une molécule d'eau pour donner l'hydrate de chloral :



Préparation du chloral. — La préparation industrielle du chloral comprend trois phases bien distinctes :

- 1° Préparation de l'alcoolate de chloral;
- 2° Transformation de l'alcoolate de chloral en chloral;
- 3° Transformation du chloral en hydrate de chloral.

1° *Préparation du chloral.* — La préparation industrielle du chloral exige une bonne installation permettant d'obtenir le chlore sous une légère pression. On se sert généralement de la méthode de Liebig plus ou moins modifiée.

L'alcool employé doit être autant que possible déshydraté : l'alcool absolu donne les meilleurs résultats. On verse 60 hectogrammes d'alcool dans un grand ballon de verre à parois suffisamment épaisses et on y dirige un courant de chlore préparé par l'un des procédés industriels connus et soigneusement desséché. Le ballon dans lequel se trouve l'alcool est relié par un tube avec un ou plusieurs récipients d'eau froide destinés à absorber l'acide

chlorhydrique à l'état de gaz (1). L'introduction du chlore dans l'alcool doit être faite avec beaucoup de soin, sinon il peut y avoir une élévation de température brusque qui donne lieu à une inflammation de l'alcool. En tous cas, lorsque la température initiale de la réaction est mal dirigée, le rendement se trouve considérablement diminué par suite de la formation des réactions secondaires. L'introduction du chlore dans l'alcool doit durer assez longtemps; dans certaines fabriques, on compte dix à quatorze jours. Au début on refroidit le ballon pour éviter l'échauffement; peu à peu la réaction devient moins vive. On chauffe alors graduellement à 60° et enfin à 100°. Il arrive un moment où le liquide est entièrement soluble dans l'eau; on interrompt alors le courant de chlore et on laisse refroidir le produit de la réaction, jusqu'à ce qu'il se prenne en une masse blanche d'alcoolate de chloral.

La réaction du chlore est singulièrement régularisée par la présence de certains corps qui agissent comme porteurs de chlore : Springmühl recommande l'emploi de 1 partie d'iode pour 100 parties d'alcool. L'iodure d'éthyle qui se forme peut être facilement récupéré.

Page emploie le chlorure de fer cristallisé; dans ce cas, la marche de la réaction n'est pas tout à fait la même.

2° *Transformation de l'alcoolate de chloral en chloral.* -- Dans le procédé ordinaire, on n'attend pas que l'alcoolate de chloral soit déposé et on procède immédiatement à la transformation en chloral. Dans ce but, le liquide chloré est déposé dans un récipient émaillé d'une contenance de 150 à 200 kilogrammes, et on ajoute par petites portions un égal volume d'acide sulfurique concentré; on porte ensuite le mélange à la température d'ébullition.

Le sommet du récipient est en communication avec un réfrigérant, de manière à ce que les vapeurs condensées retombent dans le récipient. Pendant l'ébullition, il se dégage encore de l'acide chlorhydrique qui restait en solution dans le liquide.

Le dégagement d'acide chlorhydrique sert de point d'observation pour la marche de la décomposition de l'alcoolate de chloral : on admet que cette décomposition est finie lorsqu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique.

La décomposition étant terminée, on procède à la distillation avec un bon thermomètre à fractionner. On interrompt la distillation aussitôt que le thermomètre a dépassé 100°; le chloral passe

(1) Cet acide chlorhydrique peut être utilisé de nouveau pour la fabrication du chlore.

en effet à une température de 97°. La partie distillée est soumise à une deuxième rectification pour éloigner les dernières traces d'acide chlorhydrique. On recueille séparément les différentes parties de cette distillation; la partie qui distille au-dessus de 94° est constituée par du chloral pur.

3° Transformation en hydrate de chloral. — Il s'agit maintenant de transformer le chloral en hydrate de chloral.

Cette transformation se fait en ajoutant au chloral exactement la quantité d'eau théorique correspondante. Pour 147,5 parties de chloral, il faut 18 parties d'eau, ou pour 100 parties de chloral, 12.2 0/0 d'eau. On agite le mélange; la combinaison se fait avec dégagement de chaleur : on coule ensuite le produit de la réaction sur une surface bien unie sur laquelle il se solidifie. En cet état, l'hydrate de chloral peut déjà être livré au commerce.

Pour obtenir l'hydrate de chloral en cristaux, on mélange la masse encore chaude avec environ 1/3 de son volume de chloroforme et on le laisse refroidir dans des récipients complètement fermés. La cristallisation est terminée après environ une semaine : on décante les eaux-mères qui peuvent encore servir à une nouvelle cristallisation.

Les cristaux sont essorés et séchés à la température ordinaire.

Au lieu de faire cristalliser dans le chloroforme, on peut encore employer le sulfure de carbone, on obtient par cette méthode de beaux cristaux prismatiques. Fluckiger recommande la cristallisation à chaud dans le sulfure de carbone, afin d'éloigner les dernières impuretés non entraînées par la distillation.

Martius emploie la benzine. La solution saturée avec l'hydrate de chloral se solidifie par refroidissement en une masse formée de cristaux en aiguilles; après quelques jours, ceux-ci se transforment en cristaux de forme hexagonale.

Il serait à désirer qu'il n'y ait dans le commerce que du chloral cristallisé, le chloral en plaque retenant des impuretés.

D'autres méthodes ont été décrites par Müller, Paul Roussin, etc. Elles se distinguent des précédentes en ce que la masse chlorée, après solidification et pressage, est sublimée ou rectifiée sur le chlorure de calcium.

Ces méthodes peuvent servir à la préparation de l'alcoolate de chloral.

Propriétés de l'alcoolate de chloral. — La combinaison du chloral et de l'alcool pur qui se forme dans l'action du chlore sur l'alcool est souvent confondue avec l'hydrate de chloral. Elle se présente sous forme de cristaux fondant à 46° et moins solubles

dans l'eau que l'hydrate. Traité par les alcalis en solution aqueuse, l'alcoolate de chloral donne un formiate et le chloroforme. Cette réaction peut être utilisée pour obtenir le chloroforme à l'état pur.

Propriétés et caractères analytiques de l'hydrate de chloral. — L'hydrate de chloral est un hypnotique inoffensif provoquant un sommeil tranquille sans malaise. Son emploi comme antiseptique est très restreint; il passe dans les urines à l'état d'acide chloral-urique. Le chloral du commerce se présente soit sous la forme de plaques, soit sous la forme de cristaux plus ou moins bien définis. Son point de fusion est de 57°, il se volatilise complètement à 97°,5; ses vapeurs ne sont pas inflammables. La solution aqueuse du chloral n'a pas de réaction acide et ne donne pas de précipité avec le chlorure d'argent. Il est attaqué à froid par l'acide nitrique.

Il existe une modification isomère du chloral hydraté obtenue en dissolvant le chloral dans de l'acide acétique glacial et en concentrant rapidement la solution en présence de l'acide sulfurique.

L'hydrate de chloral doit être exempt d'alcoolate de chloral qui n'a pas les mêmes propriétés physiologiques.

En chauffant une partie d'hydrate de chloral avec une quantité double d'eau, la solution doit être claire, exempte de gouttelettes huileuses et ne donner aucun précipité par le nitrate d'argent.

En chauffant avec précaution de l'hydrate de chloral dans une cuillère, la volatilisation doit être complète et les vapeurs ne doivent pas s'enflammer.

Par l'addition de trois parties d'acide sulfurique concentré, la solution de chloral chauffée à douce température doit rester claire.

L'hydrate de chloral chauffé doucement avec une solution de potasse donne un trouble causé par la formation du chloroforme. On décante la partie claire et on y ajoute une solution d'iode dans de l'iodure de potassium. Lorsque le liquide commence à jaunir, on refroidit: la présence de l'alcool et par suite celle l'alcoolate de chloral est décelée par un précipité d'iodoforme.

L'analyse quantitative du chloral se fait en calculant la quantité de soude nécessaire pour le transformer en chloroforme.

N° 48. — Sur l'action de l'aldéhyde éthylique sur la phénylhydrazine et sur deux triéthylidènes-diphénylhydrazones isomériques α et β ; par M. H. CAUSSE.

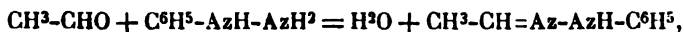
Dans une note antérieure et sous le nom d'aldéhydate de diphénylhydrazine, il a été décrit une combinaison moléculaire obtenue par l'action de l'aldéhyde éthylique sur le bitartrate de phényl-

hydrazine (1). Cherchant à reproduire cette substance dans des conditions différentes de la première réaction, nous sommes arrivé aux résultats les plus divergents.

Tantôt le produit se présentait en cristaux incolores d'aspect rhombique très net, tantôt sous forme d'huiles de couleur et de densité variables.

Généralement plus légères que l'eau, quelquefois plus lourdes que ce liquide; incristallisables dans le premier cas, susceptibles dans le second de donner des cristaux à points de fusion irréguliers, s'échelonnant de 65 à 90°.

Ces faits nous ont amené à penser que la réaction de M. Fischer, était plus compliquée que ne le fait prévoir l'équation générale



et que suivant la température, les milieux et bien d'autres facteurs, celle-ci pouvait bien débiter par les hydrazones, pour s'arrêter à une substance insoluble de constitution différente.

Avant d'entrer dans le détail des recherches entreprises pour élucider la question, il nous paraît indispensable afin d'éviter tout malentendu, d'en établir la position actuelle. Les composés obtenus par M. Fischer et nous, avec des méthodes, à la vérité particulières, ont, circonstance peut-être fortuite, des constantes physiques semblables, des propriétés chimiques sinon identiques, probablement très voisines (quoique ce côté de la question n'ait pas été développée, et cependant, comme on le verra, nos conclusions sont différentes.

Dans le *Liebigs Annalen* (2), M. Fischer décrit sous le nom d'éthylidène phénylhydrazone, une substance cristallisée obtenue par l'action directe de la phénylhydrazine sur l'aldéhyde, dans ce mémoire il est à peine question des propriétés chimiques, mais l'auteur signale la formation d'une deuxième substance en cristaux granuleux.

En 1884, dans une étude d'ensemble, la même combinaison est préparée par l'action de l'aldéhyde sur le réactif général (3).

	Parties.
Chlorhydrate de phénylhydrazine	1
Acétate sodique	1,50
Eau	10

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences et Bull. Soc. chim.*, 1896.

(2) *Liebigs annalen*, 1876.

(3) *D. ch. G.*, 1884.

L'éthylidène phénylhydrazone est ici une huile incolore, incristallisable, et ce résultat est le même pour toutes les aldéhydes à fonction simple de la série grasse.

Au mois d'avril 1896 (1), et sous forme d'appendice à un mémoire traitant de la constitution de l'azophényléthyle, isomère de l'éthylidène phénylhydrazone, M. Fischer soumet cette huile à une série de recherches.

Chauffée sous pression réduite (20-30^{mm} de mercure) elle distille entre 140 et 150° et se condense dans le récipient à l'état de cristaux incolores, fusibles de 66 à 69°. Abandonnés dans le vide le point de fusion s'abaisse, et tombe à 63-65°, mais cristallisés dans la ligroïne, il s'élève à 80°.

A l'analyse ils ont donné :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ Az ² .
C.....	71.7	71.6
H.....	7.5	7.5
Az.....	0.0	0.0

cette substance a été considérée comme une modification isomérique, et appelée β -acétylphénylhydrazone.

Dans plusieurs circonstances, elle est susceptible d'engendrer un second isomère, l' α -acétylphénylhydrazone, variété qui s'obtiendrait le plus facilement en partant de l'isomère β , ou encore du produit de sa cristallisation dans la ligroïne et qui, nous l'avons déjà dit, fond à 80°. L'une ou l'autre de ces substances dissoute dans l'alcool à 75 0/0 et additionnée de soude à 4 0/0 se transforme en quelques minutes en cristaux prismatiques fusibles à 98-101°; donnant à l'analyse les mêmes nombres que ci-dessus.

L' α -acétylphénylhydrazone n'est pas plus stable que son isomère β , conservée dans le vide ou cristallisée dans la ligroïne, son point de fusion change et tombe à 80°.

Cette circonstance que les deux isomères α et β se transforment en un troisième composé fusible à 80°, ont fait envisager celui-ci comme une nouvelle modification probable de l'acétylphénylhydrazone.

L'auteur termine son mémoire en faisant remarquer que ces faits rappellent les modifications allotropiques du soufre, et il ajoute : « Aussi longtemps que des propriétés chimiques plus marquées n'auront pas été constatées entre ces divers corps nous ne jugeons pas utile de faire intervenir la stéréochimie ».

(1) *Ibid.*, 1896.

Ainsi donc, de l'huile distillant entre 140 et 150° il a été isolé trois substances, deux ont la même composition centésimale, en tant que pourcentage en carbone et hydrogène, la troisième n'a pas été analysée, et fusibles la première de 66 à 69°, la seconde de 98 à 101°, la troisième à 80°. Si à cette liste nous ajoutons l'azophényléthyle, nous aurons quatre modifications isomériques pour l'acétylphénylhydrazone, sans compter les deux variétés cristallisées décrites dans le premier mémoire.

Tel est le point où M. Fischer a laissé la question, il nous reste à exposer nos recherches, et nous commencerons par l'étude de la réaction.

Toutes les fois que l'aldéhyde ordinaire réagit sur la phénylhydrazine dissoute soit libre ou combinée, à l'état de sel, il se produit un précipité blanc qui se dissout et peut même rester en solution, si les liqueurs sont suffisamment étendues, en ajoutant de l'aldéhyde il se produit un liquide blanc laiteux en même temps qu'un dégagement de chaleur d'autant plus intense que les solutions sont plus concentrées. L'aspect des corps qui se séparent est en relation directe avec ce phénomène, il est d'ailleurs facile de le montrer : il suffit de porter le vase, tube ou ballon, dans lequel se trouve le liquide laiteux sur un bain-marie bouillant ; tout d'abord il s'éclaircit et un anneau huileux de couleur ambrée vient se former à la surface ; vers 50° cette coloration tourne au vert ; si, dès que l'on aperçoit ce changement, on retire le vase et on y plonge un thermomètre, on voit la colonne mercurielle s'élever de plusieurs degrés et l'anneau huileux se réunir peu à peu au fond en un liquide brun épais.

Cette observation jointe aux faits relatés dans ce mémoire, nous a conduit à étudier la réaction sous diverses faces, et afin d'éviter les complications dues à l'intervention de la chaleur, à ne pas dépasser dans toutes nos expériences la température de 30°.

Nous distinguerons trois cas suivant que l'aldéhyde agit sur la phénylhydrazine en milieu alcalin, acide ou neutre. Il se produit des huiles plus légères ou moins légères que l'eau, ou bien des cristaux ; toutes ces substances sont des mélanges en proportions variables de deux isomères, d'où toutes les variations dans les points de fusions, tandis que l'analyse accuse des pourcentages identiques.

PREMIER CAS. — *La réaction a lieu en milieu alcalin.*

L'alcalinité étant due à un alcali caustique, potasse ou soude, on obtient des produits plus ou moins résineux, le plus souvent

indéfinissables, l'ammoniaque a une action moins énergique, mais de toutes les substances essayées, la baryte est celle qui nous a semblé donner les meilleurs résultats.

L'opération a été conduite comme il suit : dans 500 centimètres cubes d'eau de baryte saturée, on ajoute 25 à 30 grammes de phénylhydrazine, il se sépare un précipité cristallisé de phénylhydrazine hydratée ne contenant pas de baryte; on le dissout par agitation, on filtre pour séparer la partie insoluble, et dans le liquide filtré, on ajoute par petites portions une solution d'aldéhyde au 1/10°. Si l'on a eu soin de refroidir et de maintenir la température aux environs de 10°, du liquide laiteux qui a pris naissance d'abord se dépose un volumineux précipité blanc cristallin qui jaunit rapidement; dès qu'il est réuni, il est jeté sur une toile, lavé à l'eau distillée, essoré, comprimé et soumis à la purification.

A cet effet, le magma cristallin est fondu à une douce chaleur, il se forme deux couches, l'une aqueuse tenant de la baryte carbonatée en suspension, l'autre huileuse et de couleur rouge, on ajoute du toluène ou de la benzine, puis on décante la solution toluénique sur un filtre; par refroidissement, elle abandonne des cristaux incolores bientôt suivis d'un autre dépôt coloré; l'eau-mère est alors enlevée, et la cristallisation lavée au toluène est séchée dans un courant d'air sec.

Ainsi obtenus, les cristaux fondent à 50° et sont éminemment instables, ils ne conservent leur éclat primitif qu'un temps très court, au contact de l'air humide ils tombent en deliquium et se transforment en un liquide sirupeux rouge à odeur désagréable, d'où émergent des aiguilles incolores; celles-ci triées mécaniquement, et lavées au toluène fondent à 60°. Elles sont plus stables que le corps primitif. Soumis à des cristallisations dans l'alcool, les cristaux primitifs restent le plus souvent en sursaturation, l'évaporation laisse une eau-mère brune épaisse contenant de la phénylhydrazine, tandis que le point de fusion du corps cristallisé, teinté en rouge-jaune, s'est élevé de quelques degrés, soit à 58°. Dissous dans l'eau distillée chaude, ils se disposent en feuillets incolores atlérables au sein même de l'eau, séparés par filtration, lavés et séchés, ils laissent un amas cristallin ayant le même point de fusion que le corps primitif.

Cette substance dont l'instabilité ne nous a pas permis d'en déterminer la composition, se comporte comme une combinaison de phénylhydrazine et d'un second corps, fusible à 60°, que nous retrouverons bientôt; combinaison probablement moléculaire et du genre de celles que j'ai déjà décrites.

DEUXIÈME CAS. — *La réaction a lieu en milieu acide.*

L'acide peut être minéral ou organique; généralement avec les acides minéraux, chlorhydrique ou sulfurique, l'action est très énergique, il se forme des produits amorphes de couleurs variables et surtout du vert, rappelant les couleurs d'aniline. Il faut cependant faire une exception pour l'acide phosphorique, son action est régulière sans doute en raison des fonctions multiples groupées dans sa molécule.

Les acides organiques, acétique ou tartrique, se bornent à donner des huiles plus légères que l'eau en solution étendue, plus lourdes que ce liquide si l'on opère sur des solutions concentrées.

Nous ne décrirons dans ce qui suit que les produits obtenus en présence d'un excès d'acide tartrique, en faisant remarquer que l'acide acétique conduit aux mêmes résultats.

D'une manière générale, il est permis d'exprimer la réaction, en disant qu'au delà de 20° on obtient des huiles plus légères que l'eau et de couleur ambrée, au-dessous de 12° il se sépare plus ou moins rapidement des lamelles incolores rhombiques, ou une huile plus dense que l'eau.

Comme dans le cas précédent, la température joue ici un grand rôle, mais elle n'est pas le seul facteur qui influe sur la nature des corps.

Le réactif dont nous avons fait usage est le bitartrate de phénylhydrazine décrit dans un mémoire antérieur (1).

On dissout 20 grammes de bitartrate dans 1 litre d'eau distillée, on ajoute par petites portions une solution d'aldéhyde au 1/10°. On obtient d'abord un liquide blanc laiteux, et bientôt se réunit à la surface un anneau huileux; lorsque l'on a introduit une quantité d'aldéhyde égale à la moitié de la phénylhydrazine mise en œuvre, on laisse reposer, puis on verse le tout dans un entonnoir à robinet, on soutire la couche aqueuse et on lave l'huile avec de l'eau distillée; enfin elle est dissoute dans l'éther. Par évaporation de ce liquide, il se dépose d'abord de l'eau qui est décantée, ensuite apparaissent les cristaux; avant l'évaporation complète de l'éther, ils sont séparés, essorés, lavés et séchés.

Ces opérations donnent un amas cristallin légèrement teinté en jaune, très altérable, fusible entre 75 et 80°, d'où l'on peut séparer deux substances ayant des points de fusion différents.

On le traite par l'alcool en quantité suffisante pour mouiller la

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1896.

substance, sans dissoudre la totalité : le point de fusion du résidu essoré et séché, s'est élevé. Après deux traitements semblables, il se maintient aux environs de 90°, sans qu'il nous ait été possible de dépasser cette limite.

L'alcool provenant des lavages laisse après évaporation une autre substance cristallisée fusible de 68 à 69°.

Cette opération indiquait que nous nous trouvions en présence d'un mélange de deux corps, et l'action de l'eau est venue corroborer cette conclusion.

De l'eau distillée chaude est saturée de cristaux ; par refroidissement elle abandonne un produit cristallin incolore ; lavé et desséché, il est fusible à 63-65°.

L'une et l'autre de ces substances répondent à la composition centésimale suivante :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{10}H^{10}Az^4$.
	I.	II.	
C.....	73.0	73.1	73.2
H.....	"	"	"
Az....	18.7	18.5	18.2

Distillés dans le vide sous une pression de 25 à 30 millimètres de mercure, les cristaux fondent en un liquide qui émet, entre 140 et 150°, des vapeurs lourdes se condensant en cristaux incolores, purifiés par cristallisation dans l'alcool, ils sont fusibles à 68° ; beaucoup plus stables que les précédents, ils s'altèrent néanmoins au contact de l'air, mais ne prennent pas cet état pâteux que nous déjà avons signalé, un lavage au toluène suffit le plus souvent pour les blanchir et les rendre analysables.

Conservés sur la potasse, ils se désagrègent lentement et répandent une odeur d'aldéhyde, les acides minéraux les décomposent, il en est de même de l'aldéhyde benzylique, qui les transforme en un dérivé benzylidénique que nous retrouverons dans la suite.

TROISIÈME CAS. — *La réaction a lieu en milieu neutre
ou légèrement acide.*

La combinaison phénylhydrazinique étant un sel organique, acétate ou tartrate, et mieux le phosphate, il se forme si l'aldéhyde agit en solution concentrée, une huile plus lourde que l'eau se concrétant rapidement ; si les solutions sont étendues, une substance cristallisée ; généralement et dans les conditions que nous indiquerons, on obtient une huile lourde, puis apparaissent les cristaux. De cette huile et par des traitements à l'alcool, conduits

comme dans le cas précédent, il est facile d'extraire deux corps, ayant même composition centésimale, et fusibles l'un à 60°, l'autre à 99°,5, et de reconnaître que leur proportion est différente, la quantité du second étant de beaucoup supérieure à celle du premier. Nous n'insisterons pas ici sur l'étude de ce troisième cas, les corps obtenus ne sont autres que les deux isomères α et β que nous décrivons plus loin.

De cette longue étude, et dont nous présentons seulement un résumé, il ressort les conclusions suivantes :

1° En milieu alcalin, l'alcalinité étant due à la baryte, on obtient un corps fusible de 53 à 55°, représenté par une combinaison moléculaire de phénylhydrazine et d'une substance fusible à 60° (l' α -triéthylidène diphénylhydrazine);

2° En solution acide, on produit des substances à point de fusion plus élevé compris entre 68 et 80°; mélange des deux isomères α et β , dans lequel α , le plus fusible, domine;

3° En solution neutre, il se forme également un mélange fusible aux environs de 90°, mais dans ce cas l'isomère β , le moins fusible, en constitue la majeure partie.

Toutes ces substances donnent à l'analyse le même pourcentage en carbone et azote, le trait saillant qui résume leur histoire est l'action des dissolvants, alcool et eau, permettant de séparer deux corps isomériques ayant des coefficients de solubilité et un point de fusion différents.

Le plus fusible des deux isomères se trouvant être le plus soluble dans l'alcool, le produit de la cristallisation alcoolique contient surtout le moins fusible et le moins soluble; son point de fusion se trouve par là toujours plus élevé que celui du corps primitif.

L'inverse a lieu lorsqu'on fait cristalliser au sein de l'eau, le résultat de la cristallisation étant presque uniquement constitué par le plus fusible des deux isomères, son point de fusion est toujours au-dessous de celui du mélange d'où l'on est parti.

La séparation des deux isomères par l'intermédiaire desdits dissolvants ne réussit qu'à la condition que l'un d'eux se trouve en grand excès par rapport à l'autre; autrement, on n'obtient que des mélanges en proportions variables, d'où la diversité des points de fusion.

En possession de ces faits, il nous a été possible d'entrevoir la marche de la réaction, et dès lors tous nos efforts se sont tournés vers la production des substances à points de fusion extrêmes 60 et 99°,5; entre ces deux corps les intermédiaires devaient nécessairement trouver leurs places respectives.

α -Triéthylidène diphénylhydrazine C¹⁶H¹⁴Az².

Cette combinaison prend naissance dans plusieurs circonstances, principalement en présence de certains sels, tel le borate ou l'hyposulfite de sodium. Le premier ayant une réaction alcaline conduit à des produits colorés, ce qui n'a pas lieu avec l'hyposulfite; c'est donc à ce dernier que nous nous sommes adressé.

On dissout 25 grammes d'hyposulfite de sodium dans 500 centimètres cubes d'eau distillée, on ajoute 20 grammes de phénylhydrazine, on tiédit pour compléter la dissolution qui est passée au noir et filtrée.

D'autre part, on prépare une solution d'aldéhyde au 1/10 dans l'acide phosphorique normal, c'est-à-dire tenant 24^r,6 de PO⁴H³ au litre ou une quantité approximative, soit 30 grammes d'acide phosphorique ordinaire.

Les solutions étant faites et logées dans des vases appropriés, la première dans un flacon à large ouverture, la seconde dans une burette, on laisse couler l'aldéhyde par portions de 5 centimètres cubes. Chaque goutte détermine, au contact de la phénylhydrazine, un précipité qui se dissout; il arrive bientôt un moment où il refuse de disparaître; on arrête alors l'introduction d'aldéhyde, on agite, on obtient un liquide blanc laiteux, d'où se déposent, après quelques heures, de longues aiguilles incolores. On recommence les additions d'aldéhyde par fractions de 10 centimètres cubes, en laissant entre deux affusions le temps nécessaire pour la cristallisation. Ce temps diminue d'ailleurs considérablement à mesure que l'on approche du terme de la réaction; lorsque l'aldéhyde ne donne plus de trouble, les cristaux sont séparés et purifiés comme il est dit ci-après.

En introduisant directement une quantité d'aldéhyde sensiblement nécessaire à celle qu'exige la théorie, on obtient une masse huileuse, de couleur blanc jaunâtre, contenant une forte proportion d'isomère β . Ce premier dépôt accompli, et les choses se trouvant ainsi dans le même état que si l'aldéhyde avait agi en petite quantité, on voit apparaître les aiguilles précédentes.

Purification. — Les cristaux préalablement lavés sur le filtre avec de l'eau distillée sont desséchés à une douce chaleur; on les traite ensuite par l'alcool en petite quantité qui dissout les produits colorés; on les sépare après quelque temps de contact. Le résidu est alors traité par le double de son volume d'alcool; les cristaux entrent en solution et il reste une substance amorphe, jaune clair,

qui peu à peu devient cristalline. Celle-ci, riche en isomère β , est toujours en quantité très faible lorsqu'on opère en présence d'hyposulfite. La solution alcoolique, évaporée dans un courant d'air, donne un amas de cristaux composé de longues aiguilles incolores, qui se forment d'autant plus rapidement que l'évaporation a été plus énergique; nous avons tenté, mais sans succès, la réfrigération au chlorure de méthyle, et il semble que l'action combinée de l'évaporation et du froid qui en résulte réalise les conditions les plus favorables à la cristallisation.

Quoi qu'il en soit, le magma cristallin est essoré à la trompe, lavé à l'éther et desséché; à cet effet on l'introduit dans un tube étiré à l'une de ses extrémités, où à l'aide d'un caoutchouc, on fixe un second tube contenant une couche de bisulfite de sodium surmontée d'une couche de chlorure de calcium; le système étant relié à une pompe à mercure, on fait le vide plusieurs heures; l'acide sulfureux sec provenant de la dissociation du bisulfite dessèche entièrement la matière et laisse une substance cristallisée, très hygroscopique, donnant à l'analyse les nombres ci-après :

	Trouvé.		Calcul ^a pour C ¹⁰ H ⁸ Az ⁴ .
	I.	II.	
C.....	73.3	73.15	73.2
H.....	"	"	"
Az.....	18.75	18.5	18.2

Propriétés. — Le triéthylidène diphenylhydrazine α est en aiguilles incolores, fusibles à 60°. Au contact de l'air, il augmente rapidement de poids et perd son éclat primitif, se colore en jaune puis en rouge, et le point de fusion suit les mêmes variations; il est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout assez bien dans l'eau chaude; pour réaliser cette dissolution dans les meilleures conditions, le mieux est d'épuiser les cristaux par l'eau distillée chauffée vers 50°; par refroidissement, il se dépose des feuillettes incolores, fusibles à la même température que le corps primitif, circonstance qui exclut la présence d'un autre isomère plus ou moins fusible.

L'alcool et l'éther les dissolvent abondamment; la benzine, la ligroïne, le toluène moins bien.

Les acides minéraux, chlorhydrique ou sulfurique, le décomposent à froid avec production d'une série de colorations débutant par le rouge pour s'arrêter au brun. Un courant d'acide chlorhydrique sec, dirigé dans une solution toluénique, en sépare une substance brun rouge amorphe, incristallisable.

Les alcalis caustiques sont sans action apparente; au contact d'une lessive de soude bouillante, l'isomère α entre en fusion et vient former à la surface un anneau huileux, qui cristallise par le refroidissement.

Ils ne réduisent la liqueur de Fehling ni à froid ni à l'ébullition prolongée. Avec le bichlorure de mercure on a un précipité blanc grisâtre, mélange de mercure et de combinaison mercurielle; avec le nitrate d'argent, un dépôt composé d'argent métallique et d'un précipité gris. Dans les deux cas, la liqueur devient très acide, et c'est à cette circonstance qu'il faut attribuer les dépôts, car les mêmes réactifs sont sans action, en milieu alcalin.

Les chlorures d'acides réagissent très mal et aboutissent au dédoublement partiel de la molécule, en aldéhyde et phénylhydrazine, laquelle donne des produits de substitution; c'est ainsi que se comporte le chlorure de benzoyle. On dissout 4 grammes de cristaux dans 40 centimètres cubes d'éther anhydre; on ajoute autant de chlorure. Une vive réaction se déclare, l'éther se colore en rouge, puis en vert, et finit par abandonner quelques aiguilles incolores, représentant sans doute la monobenzoylphénylhydrazine; l'éther évaporé laisse une substance brune, épaisse, analogue comme aspect et réactions au produit de l'attaque par les acides.

Vis-à-vis de ces réactifs, le triéthylidène diphénylhydrazine se conduit comme une molécule dans laquelle toute substitution paraît impraticable; lorsqu'elle a lieu elle est précédée de la scission de la molécule en ses constituants.

Action des aldéhydes et des phénols. — En raison de leur constitution, ces substances ont une action régulière; les dérivés similaires se trouvant être moins solubles dans l'alcool que le composé éthylidénique, il se produit ici une véritable double décomposition précédée d'une saponification, comme s'il s'agissait d'une réaction minérale; nous indiquerons ici seulement l'action de l'aldéhyde benzylique et du pyrogallol, en faisant observer qu'elles n'ont réellement lieu qu'en présence de l'eau.

Dans 50 centimètres cubes d'alcool on dissout 5 grammes d'isomère α ; on ajoute 3 grammes d'essence d'amandes amères, dissous dans 50 centimètres cubes d'alcool à 60° et on abandonne le tout à lui-même; après quelques jours, le fond du vase est recouvert d'aiguilles incolores; on laisse la cristallisation se compléter; on sépare ensuite à la trompe, on comprime et on fait cristalliser dans l'alcool.

On obtient des aiguilles incolores, inaltérables au contact de l'air; exposées à la lumière en vase clos, le côté tourné vers celle-ci

se colore en rouge. Ce phénomène a surtout lieu avec les produits imparfaitement desséchés; elles fondent, après dessiccation, à 156° et donnent à l'analyse les nombres ci-après s'accordant avec la formule $C^{23}H^{24}Az^4$, qui en fait un dibenzilidène-diphénylhydrazine, que nous étudierons plus tard avec les produits de l'action de l'aldéhyde benzylque sur la phénylhydrazine.

	Trouvé.			Calculé.
	I.	II.	III.	
C.....	77.0	76.9	77.15	77.0
H	"	"	"	"
Az.....	16.3	"	16.2	15.7

Action du pyrogallol. — Dans une solution alcoolique au 1/10^e de triéthylidène, on verse une solution aqueuse concentrée de pyrogallol; il se sépare, suivant la rapidité du dépôt et aussi la proportion d'eau, des feuillets, ou des cristaux prismatiques, altérables au contact de l'air, fusibles à basse température, et qui se comportent comme une combinaison de pyrogallol et de phénylhydrazine.

β-Triéthylidène-diphénylhydrazine.

Le β-triéthylidène accompagne le plus souvent l'isomère α, et la quantité de celui-ci dépend avant tout du milieu dans lequel se fait la réaction; en solution alcaline, nous l'avons déjà dit, α domine; en milieu acide, α et β se forment en proportions variables; en solution neutre ou légèrement acide, β domine. La nature de l'acide auquel la phénylhydrazine est combinée n'est pas indifférente: le sulfate ou le chlorhydrate se prêtent mal à la réaction; le tartrate ou l'acétate ne réussissent guère mieux, et sous ce rapport le phosphate nous a donné les meilleurs résultats.

L'action de l'aldéhyde sur ce sel est accompagnée d'un dégagement notable de chaleur dont il convient, sinon d'annuler, du moins de diminuer les effets; dans ce but, aussi bien que pour augmenter la densité de la solution, nous avons ajouté de la glycérine au réactif, qui se prépare comme nous l'indiquons :

Solution normale de PO^4H^3	825 ^{gr}
Phénylhydrazine.....	25
Glycérine.....	150

On mélange la glycérine avec l'acide, on ajoute la phénylhydrazine. Le tout est laissé en contact quelque temps, ensuite passé au noir et filtré.

Dans cette solution, on verse par portions de 20 centimètres cubes la suivante :

Aldéhyde éthylique	25 ^{cc}
Solution normale de PO^4H^3	50
Eau distillée	150

Les additions d'aldéhyde étant faites environ toutes les dix minutes, il se forme un liquide blanc laiteux, d'où se déposent des gouttelettes huileuses. Après vingt-quatre heures de contact, le fond du vase est recouvert d'un dépôt pâteux et granuleux de couleur ambrée, mélange des deux isomères dans lequel β domine.

L'eau-mère est décantée et le résidu est lavé à deux reprises différentes avec de l'eau distillée, puis traité par l'alcool concentré. Au contact de ce liquide l'huile se concrète, et peu à peu se transforme en une substance cristalline, incolore, tandis que l'alcool dissout l'isomère α et les produits colorés, lorsque la transformation est complète, transformation favorisée par l'agitation. On essore à la trompe; il reste sur l'entonnoir une masse cristalline, qui est reprise par l'alcool presque bouillant, par refroidissement il abandonne des cristaux d'un blanc éclatant, et remarquables par leur stabilité.

Propriétés. — Le β -triéthylidène-diphénylhydrazine est en cristaux prismatiques incolores inaltérables à l'air et à la lumière. Insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau chaude, l'alcool, l'éther ou la benzine. Insensibles aux acides concentrés et à froid, ils ne sont attaqués qu'avec l'aide de la chaleur, encore l'attaque n'est-elle que partielle; avec l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et porté à l'ébullition, une petite quantité est dédoublée en aldéhyde et phénylhydrazine, l'acide chlorhydrique en tube scellé au bain de chlorure de calcium, donne de l'aldéhyde et du chlorhydrate de phénylhydrazine.

Ils résistent aux alcalis et ne réduisent pas la liqueur de Fehling; les chlorures d'acides, réagissant en tube scellé, les décomposent, enfin l'aldéhyde benzoïque et le pyrogallol, qui font si facilement la double décomposition avec l'isomère α ne donnent ici aucun résultat.

Il fond à 99°,5 sans altération, conservant son éclat primitif, et donne à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé.			Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{Az}^2$.
	I.	II.	III.	
C.....	73.4	73.3	73.4	73.2
H	"	"	"	"
Az.....	18.5	18.8	18.5	18.2

sauf cette circonstance, qui en fait un isomère du composé α , ses propriétés sont précisément l'inverse de celui-ci.

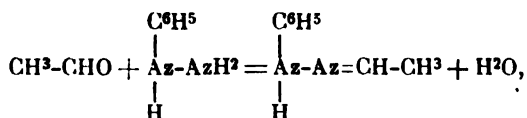
Conclusions. — Des faits que nous venons d'exposer il nous est permis de tirer les conclusions suivantes. En présence de l'hypo-sulfite de sodium, l'action de l'aldéhyde sur la phénylhydrazine, donne l'isomère α à peu près pur.

En solution neutre, l'aldéhyde agissant sur le phosphate de phénylhydrazine, l'isomère β prend surtout naissance.

Enfin en solution acide on n'obtient qu'un mélange en proportion variable des deux isomères α et β , mélanges ayant des points de fusion compris entre 60° et $99^\circ,5$ température de fusion desdits isomères.

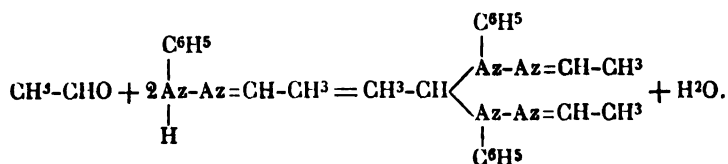
Constitution. — La constitution des deux substances se déduit de leurs propriétés à l'égard des réactifs; les chlorures d'acides, les aldéhydes, la liqueur de Fehling ont montré que dans la molécule tous les atomes d'hydrogène étaient substitués, de ces données jointes à celles de l'analyse, nous déduirons la formule de structure des deux isomères.

On peut admettre avec M. Fischer que l'action de l'aldéhyde sur la phénylhydrazine débute par la formation d'une hydrazone.



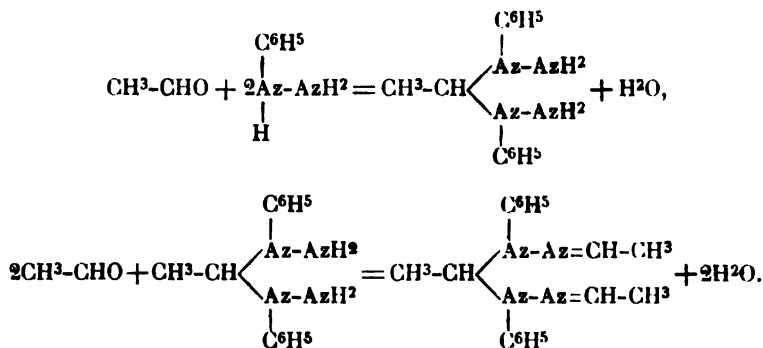
Ce serait le composé soluble que j'ai signalé dans toutes les réactions.

Au moment où il devient insoluble, deux molécules d'hydrazone entreraient en réaction avec une nouvelle molécule d'aldéhyde et donneraient l'éthylidène-diphénylhydrazone :

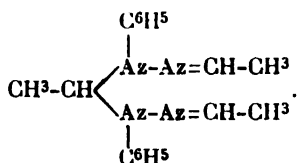


Remarquons que l'on arrive à la même conclusion en partant de

l'éthylidène-diphénylhydrazine, combinaison voisine de celle que j'ai décrit antérieurement. Dans cette interprétation, elle représenterait aussi le composé soluble, et l'on aurait encore deux phases.



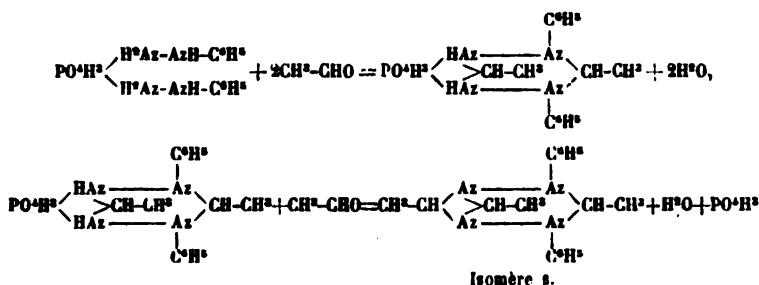
Le premier terme de la réaction n'ayant pas été isolé il est difficile de se prononcer d'une façon exclusive, en faveur de l'une ou l'autre des deux hypothèses, au surplus elles ne changent pas le résultat final pour l'isomère α que nous représenterons par la formule :



Etant admise la formation primordiale d'un éthylidène phénylhydrazone, on ne voit pas bien la possibilité d'un autre isomère, au contraire avec l'hypothèse que nous croyons la plus vraisemblable; à savoir la formation au début d'un éthylidène-diphénylhydrazine, l'existence d'un second isomère est admissible.

La grande stabilité de β , sa résistance aux réactifs le rapproche des substances à noyau fermé, partant de l'éthylidène-diphénylhydrazone, il faudrait supposer une transposition moléculaire, ou tout au moins un échange d'atomicité entre les deux atomes d'azote amidogénés, tandis qu'il est plus plausible que ce dérivé se formant dans un milieu différent du premier, les points d'attache de l'aldéhyde et de la phénylhydrazine sont aussi différents. En effet nous sommes dans le cas de l'isomère β en présence d'un sel, le phosphate et les deux phases aboutissant au composé peuvent-ils

être représentés par le système des deux équations suivantes :



EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre liquide ;
H. PÉLABON (*C. R.*, t. 124, p. 35 ; 4.1.97). — On sait que si l'on chauffe en tube scellé, à une température voisine de 440°, du soufre et de l'hydrogène, les deux corps se combinent et l'on obtient du gaz acide sulfhydrique.

Si l'on chauffe dans ces conditions et pendant plusieurs heures un tube fortement chargé de soufre, puis qu'on le laisse revenir à la température ordinaire, on observe, à un certain moment, que le soufre devient le siège d'un dégagement tumultueux de bulles gazeuses ; le liquide semble entrer en ébullition.

Les bulles gazeuses apparaissent dès que le soufre commence à se solidifier ; elles prennent naissance à la surface de contact du soufre solide et du soufre liquide ; elles s'élèvent dans la partie liquide pour venir crever à la surface libre de celle-ci.

Quand la solidification est presque complète, si l'on examine la surface libre du soufre, on voit la couche solide qui la forme se soulever, se briser pour livrer passage aux dernières bulles gazeuses provenant de la partie centrale de la masse de soufre, partie qui se solidifie en dernier lieu. Du soufre liquide se trouve parfois projeté au dehors et l'on observe ainsi un véritable phénomène de rochage.

Les phénomènes que nous venons d'indiquer ne s'observent plus, si l'on remplace dans le tube scellé l'hydrogène pur par de l'azote ; ils se produisent, au contraire, très bien avec l'hydrogène sulfuré pur.

Le gaz qui se dégage ainsi pendant la solidification, est de l'hydrogène sulfuré pur. Les quantités obtenues ont été les suivantes : avec 4^{gr},6 de soufre, 1^{cc},4 ; avec 4^{gr},3, 0^{cc},95 ; avec 5^{gr},3, 1^{cc},9.

L'absorption de l'hydrogène sulfuré par le soufre, peut se faire à des températures inférieures à 440°. Elle est encore appréciable à 170°.

Des expériences faites aux températures intermédiaires ont montré que le *soufre liquide absorbe d'autant plus de gaz sulfhydrique que la température est plus élevée*. Ce n'est donc pas là un phénomène purement physique de solubilité.

En effet, le gaz sulfhydrique n'est pas chassé par une bulle gazeuse, ni par le vide. L'absorption se fait à la pression atmosphérique, au point d'ébullition du soufre.

En outre, *l'hydrogène pur n'est pas absorbé par le soufre liquide*.

Cependant le soufre des tubes à hydrogène pur laisse dégager quelques bulles gazeuses en se solidifiant, si l'on a chauffé ces tubes à une température dépassant 275°. En analysant le gaz contenu dans ces tubes, on y trouve des quantités d'hydrogène sulfuré variant avec la température.

Bref, il résulte de ces expériences que, d'une part :

1° *L'hydrogène se combine au soufre à partir de 250° ;*

2° *Entre 250 et 350° la combinaison n'est pas totale.*

D'autre part :

1° *Le soufre liquide, maintenu à une température supérieure à 170°, en présence de gaz acide sulfhydrique, absorbe une quantité notable de ce gaz ;*

2° *La quantité de gaz absorbée est d'autant plus grande que la température est plus élevée, la pression restant la même ;*

3° *Dans tous les cas, le gaz se dégage au moment de la solidification du soufre ; le dégagement gazeux est une conséquence de la solidification.*

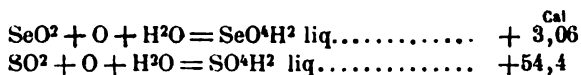
P. ADAM.

Sur l'anhydride sélénique ; René METZNER (*C. R.*, t. 123, p. 1061 ; 14.12.96). — L'action de l'eau sur l'acide sélénique donne la même valeur thermique que l'hydratation de l'acide sulfurique.

Le calcul montre que la chaleur de formation de l'anhydride sélénique est plus faible de 14^{Cal},7 que la chaleur de formation de l'anhydride séléieux. Cette valeur est trop considérable pour provenir d'une erreur d'interprétation ; elle permet d'affirmer la nature endothermique de l'anhydride sélénique à partir de l'acide

sélénieux et de l'oxygène, et explique que jusqu'ici on n'ait pas réussi à l'isoler.

Ce résultat pouvait d'ailleurs se prévoir par la comparaison des équations



et la connaissance du peu de stabilité que présente l'anhydride sulfurique soumis à l'action de la chaleur.

Ce caractère endothermique, on le retrouve très nettement quand on traite l'acide sélénique monohydraté par l'anhydride phosphorique, suivant le procédé qui a permis à M. Berthelot de préparer l'anhydride azotique.

Il y a déshydratation, car la masse s'échauffe, bien qu'on opère avec des matières refroidies, et qu'on effectue lentement le mélange ; mais, si l'on essaye à tout hasard de séparer l'anhydride sélénique par l'application de la chaleur, on n'obtient qu'un résultat négatif, ce qui est dû : 1° à ce que l'anhydride sélénique est vraisemblablement peu volatil ; 2° précisément à ce fait qu'il se sépare facilement en ses éléments : acide sélénieux et oxygène.

L'opération était faite dans un appareil en verre d'une seule pièce, chauffé au bain d'huile et vide d'air, de manière : 1° à éviter tout échauffement local ; 2° à opérer à aussi basse température que possible. Dans ces conditions, jusque vers 200°, on n'observe rien ; mais, vers 200-220°, il se produit un dégagement tumultueux d'oxygène qui ne s'arrête pas alors qu'on interrompt l'action de la chaleur. Il distille en même temps un peu d'acide sélénieux : c'est bien là le caractère de décomposition d'une substance endothermique.

P. ADAM.

Action de quelques composés hydrogénés sur le chlorure de thionyle ; A. BESSON (*C. R.*, t. 123, p. 884). — Le chlorobromure et le bromure de thionyle SOClBr et SOBr^2 ont été déjà obtenus par l'auteur en faisant agir l'acide bromhydrique sur le chlorure de thionyle [*Bull. Soc. Chim.* (3), t. 15, p. 909].

On peut remplacer dans cette réaction le gaz bromhydrique, comme agent bromurant, par le bromure d'aluminium ; celui-ci semble se dissoudre dans SOCl^2 avec grand dégagement de chaleur, si bien qu'il est nécessaire de refroidir, surtout au début de la réaction, et de faire l'addition de Al^3Br^6 par petites portions. Si on laisse ensuite refroidir, le liquide laisse déposer des cristaux, formés de combinaisons de Al^3Cl^6 (produit par double décomposi-

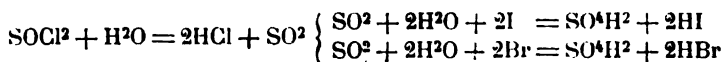
tion) et Al^3Br^6 avec SOCl^2 excédant et ses dérivés bromés, combinaisons analogues à celles obtenues avec Al^3Cl^6 et SOCl^2 par M. G. Perrier. On distille au bain-marie dans le vide et recueille tout ce qui passe au bain d'eau bouillante (à température plus élevée on ne recueille presque exclusivement que du bromure de soufre); le chlorure d'aluminium reste dans le rééipient. Le produit distillé, fractionné sous pression réduite, fournira les dérivés bromés cherchés avec un résidu de bromure de soufre. Les rendements fournis par cette préparation sont beaucoup moindres que ceux qui correspondent à l'emploi de HBr et ne peuvent devenir avantageux qu'en évitant toute élévation de température pendant la préparation.

Le bromure SOBr^2 se solidifie dans l'acide carbonique. Son point de fusion est -50° .

L'acide iodhydrique sec réagit énergiquement sur le chlorure de thionyle plongé dans un mélange réfrigérant de glace et de sel; il y a mise en liberté d'iode et dégagement d' HCl et SO^2 , sans que rien permette de présumer la mise en liberté préalable du thionyle SO et le magma d'iode formé laisse à la sublimation un résidu de soufre. La réaction peut se formuler de la façon suivante :

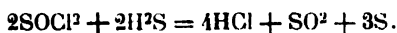


Cette façon de se comporter de l'acide iodhydrique permet d'expliquer pourquoi, si l'on décompose par l'eau du chlorure de thionyle renfermant de l'iode en dissolution, il y a mise en liberté de soufre, tandis que la même opération, faite avec du chlorure souillé de brome, donne une liqueur limpide. Dans l'un et l'autre cas, il y a formation d'hydracide par suite des réactions successives



mais, dans le premier cas, HI réagit à froid comme nous venons de le voir sur SOCl^2 en excès, avec mise en liberté de soufre, tandis que HBr ne réagirait sur SOCl^2 qu'à chaud.

L'hydrogène sulfuré sec réagit déjà lentement sur SOCl^2 à la température d'un mélange réfrigérant de glace et de sel : le liquide jaunit peu à peu et laisse déposer du soufre en même temps qu'il se dégage SO^2 et HCl , d'où l'équation :



On constate, de plus, la formation déjà à froid d'une petite quantité de chlorure de soufre, en vertu de la réaction :



Si la température s'élève, c'est cette dernière réaction qui deviendra dominante.

Le phosphore gazeux d'hydrogène réagit à la température ordinaire sur SOCl_2 avec dégagement d'acide chlorhydrique; en même temps il se fait au point d'arrivée du gaz un léger enduit jaune rougeâtre de sulfure de phosphore. Le liquide se divise en deux couches. La couche supérieure fournit à la distillation du chlorure de thionyle, du chlorure de phosphoryle, du chlorure de thiophosphoryle PSCl_3 et il reste un résidu sirupeux renfermant du chlore, du soufre, du phosphore et de l'oxygène. La couche inférieure renferme du chlore, du soufre, du phosphore, de l'oxygène et de l'hydrogène.

P. ADAM.

Action de l'ammoniaque sur le tétrachlorure tellurique; azoture de tellure; René METZNER (*C. R.*, t. 124, p. 32; 4.1.97).

— L'ammoniaque agit sur le chlorure de tellure d'une manière différente, suivant la température à laquelle on opère.

1° *Réduction totale.* — Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac bien sec sur du chlorure de tellure maintenu entre 200 et 250°, la matière noircit immédiatement; il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque, dont une très petite quantité se sépare pour se déposer sur les parties plus froides de l'appareil, et celui-ci augmente lentement de poids. La réaction, est, en effet, assez lente avec le chlorure compact employé dans ces expériences; cependant elle est terminée au bout de dix heures et le poids obtenu correspond à l'équation :



2° *Combinaison.* — A 0°, l'action est totalement différente, l'ammoniaque se combine avec le chlorure de tellure qui change d'aspect. Il jaunit, se détache du verre auquel il adhérerait fortement; les fragments qui absorbent l'ammoniaque sur une face seulement, se bombent par suite de l'augmentation de volume de ce côté.

Quand la réaction est terminée, ce qui demande un temps très long, on obtient un produit qui n'est plus déliquescent comme l'était le chlorure. Il dégage de l'ammoniaque à la température ordinaire; traité par l'eau, il donne de l'acide tellureux. L'analyse lui assigne la formule $\text{TeCl}_4 \cdot 3\text{AzH}_3$.

Chauffé, ce chlorure ammoniacal noircit en dégageant de l'ammoniaque; puis, à une température plus élevée, il distille une matière noire qui est un mélange de chlorure d'ammonium et de chlorure tellureux, reconnaissable à sa vapeur violet rouge.

3° *Azoture de tellure.* — Si l'on opère à très haute température, avec de l'ammoniaque liquide, on peut obtenir une combinaison de tellure et d'azote.

Dans du chlorure de tellure à -15° , on envoie de l'ammoniaque séchée sur de la potasse fondue.

La matière jaunit comme dans l'expérience précédente, elle se gonfle de manière à tripler de volume, de telle sorte que, celle qui est placée à la partie supérieure s'attaquant la première, il se forme bientôt un bouchon qui empêche l'action de continuer; on détruit très facilement cet obstacle en laissant échapper un peu de gaz, ce qui amène une désagrégation de la surface et colle la matière au tube sous la forme d'un enduit mince, très favorable à une attaque complète.

Si l'on abandonne alors l'appareil à lui-même sans continuer à refroidir, il arrive fréquemment que la température s'élève à tel point qu'on peut difficilement le tenir dans la main, ce qui, par parenthèse, est imprudent et très dangereux; en effet, ordinairement l'appareil éclate : le verre qui le forme est absolument pulvérisé, à ce point qu'on n'en peut retrouver trace. La rupture ne se produit d'ailleurs jamais que sur le tube à chlorure et non sur celui qui renferme l'ammoniaque liquide.

La matière obtenue ainsi n'est pas homogène; on y distingue des parties jaune citron et d'autres qui sont blanchâtres; si l'on fait pénétrer un excès d'ammoniaque liquide, la matière se désagrège et il se rassemble au fond du tube une poudre jaune clair pendant que le manomètre indique une tension très inférieure à celle de l'ammoniaque liquide à la température à laquelle on opère. Avec une quantité convenable de ce liquide, on obtient exactement la tension du chlorhydrate d'ammoniaque ammoniacal qu'a étudié M. Troost, et, en faisant varier la température, on retrouve tous les nombres qu'a déterminés ce savant.

Pour purifier cette matière, on la lave avec de l'ammoniaque liquide.

Pendant ces opérations, il faut éviter avec le plus grand soin que la température ne s'élève; la matière placée au fond du tube peut, en effet, contenir encore une combinaison de chlorure de tellure et d'ammoniaque qui se détruit avec élévation de température,

en sorte qu'il arrive très fréquemment que le tube éclate au bout d'une douzaine d'heures de contact.

Sur une dizaine d'appareils, deux seulement ont résisté; ils renfermaient, une fois le lavage terminé, une matière d'un beau jaune citron partiellement collé aux parois du tube auquel elle adhère fortement, mais qu'on en détache en immergeant le tube dans l'eau. On lave cette substance avec de l'eau pour la débarrasser des dernières traces de chlorhydrate d'ammoniaque, et finalement, on la sèche dans le vide. Sa composition correspond à la formule TeAz .

Cet azoture est friable, amorphe, il détone par le choc avec une extrême violence en produisant un brouillard noir de tellure en poudre impalpable.

Soumis à l'action de la chaleur, il détone de la même manière vers 200° ; quelques milligrammes de cette matière, introduits dans un tube à essai et chauffés sur une toile métallique, font explosion avec une violence telle que le tube est réduit en miettes et la toile déchirée.

L'azoture de tellure n'est attaquable ni par l'eau, ni par l'acide acétique étendu, ce qui permet de le débarrasser d'ammoniaque. En présence de potasse, il dégage tout son azote à l'état d'ammoniaque.

P. ADAM.

Sur le dosage du sucre interverti; A. LEYS [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 4, p. 488; 1.12.96]. — Il arrive souvent qu'après l'addition du liquide sucré à la liqueur de Fehling, la solution reste plus ou moins jaune et garde un aspect laiteux malgré la prolongation de l'ébullition.

Ce phénomène, qui ne se présente que lorsque le liquide à doser est acide, est dû vraisemblablement à ce que la saturation de l'acide, qui se produit en même temps que la réduction du cuivre dans chaque goutte de solution sucrée qui tombe dans la liqueur de Fehling bouillante, a pour résultat de modifier la constitution physique de l'oxyde cuivreux.

Il suffit donc de rétablir l'alcalinité avec une lessive de potasse dans la liqueur primitive.

Dans le cas des vins, toutefois, pour éviter la précipitation des phosphates, on ne doit ajouter que la quantité d'alcali nécessaire à la neutralisation de l'acide ajouté pour l'intervention.

P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

La formaldéhyde et ses applications pour la désinfection des locaux contaminés ; par **M. TRILLAT** (Édit. Carré, rue Racine, juin 1896).

L'intérêt général qu'ont soulevé les premières expériences sur les propriétés antiseptiques de la formaldéhyde a engagé M. Trillat à réunir dans une brochure les principaux travaux qui ont trait à ce produit. En même temps que le résumé des expériences de tous les savants qui se sont occupés de cette question et celui des travaux personnels de l'auteur on trouve la description de certaines propriétés peu connues de la formaldéhyde. Dans la première partie de l'ouvrage l'auteur donne un aperçu du rôle de la formaldéhyde dans la physiologie végétale : les expériences concernant l'insolubilisation des albuminoïdes sont particulièrement intéressantes.

Dans la deuxième partie, M. Trillat, après avoir cité les expériences qui mettent en évidence les propriétés antiseptiques de la formaldéhyde, donne la description des essais en grand qui établissent le mode pratique de l'emploi des vapeurs de formaldéhyde pour désinfecter les appartements.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 22 JANVIER 1897.

Présidence de M. TANRET, président.

M. MOISSAN ouvre la séance et met au voix le procès-verbal qui est adopté. Il prie M. Tanret de bien vouloir prendre la présidence.

M. TANRET remercie la Société du grand honneur qu'elle vient de lui faire en l'élevant à la présidence; ce sera l'honneur de sa vie. Il lui promet tout son zèle et tout son dévouement.

M. le Président demande aux membres de la Société de présenter le plus possible leurs mémoires en séance et d'en prévenir assez à temps le Secrétaire général pour que les titres de leurs communications puissent figurer à l'ordre du jour imprimé. Nos réunions deviendraient ainsi plus nombreuses et plus animées, par conséquent plus en rapport avec une activité qui s'atteste par le nombre croissant des travaux originaux insérés au *Bulletin*.

Sont nommés membres résidents :

M. COPAUX, préparateur à l'École de physique et de chimie, 25, avenue de la Bourdonnais;

M. Pierre ARMINGEAT, 10 *bis*, rue Piccini;

M. Eugène NÉCULCÉA, 35, rue des Écoles.

Sont nommés membres non résidents :

M. Antoine ARAB, pharmacien de 1^{re} classe, à Beyrouth (Syrie);

M. Alexis BABEL, pharmacien, 16, Frontenex, à Genève.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. A. TRIPIER, pharmacien de 1^{re} classe, rue Monsieur-le-Prince, présenté par MM. BÉHAL et DÉLÉPINE;

M. FAVIER, professeur à l'école Duvignau, présenté par MM. MEUNIER et COLSON;

M. CORDIER, préparateur à l'Ecole de pharmacie, présenté par MM. MOISSAN et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. TAILLEUR, pharmacien de 1^{re} classe, à Fontainebleau ; présenté par MM. TANRET et BÉHAL ;

M. DURAND, préparateur à la Faculté des Sciences de Marseille, présenté par MM. E. DUVILLIER et A. BERG.

La Société a reçu :

Teoria molecolare ed atomica, de M. S. Cannizzaro ;

Onoranze al professore Stanislas Cannizzaro ;

L'Inauguration de l'hôpital français de Constantinople, par Pierre Apéry.

M. MUTTELET a déposé un pli cacheté à la date du 22 janvier 1897.

M. A. GAUTIER présente à la Société chimique son livre intitulé : *Leçons de chimie biologique normale et pathologique*. Il retrace en quelques mots le cadre des principaux chapitres.

M. WYROUBOFF offre à la Société un extrait d'un de ses mémoires intitulé : *Recherches sur les silicotungstates*.

M. COLSON indique les premiers résultats de ses expériences sur la décomposition des sulfates anhydres par le gaz chlorhydrique sec.

La réaction de HCl sur SO_4Na^2 est complexe à cause de l'existence bien connue de sulfates acides nombreux.

M. Colson a constaté plusieurs phases de décomposition qui paraissent toutes avoir pour caractère essentiel une tension gazeuse fixe à une température donnée. Ces phases sont le plus souvent superposées dans la réaction de HCl sur SO_4Na^2 ; on se trouve donc en présence d'un phénomène complexe qui résulte de la coexistence de la superposition de plusieurs phases très distinctes de dissociation. M. Colson a réussi à isoler et à étudier séparément quelques-unes de ces phases. Elles sont assimilables à des dissociations hétérogènes.

La réaction de HCl sur SO_4Pb et sur SO_4Cu donne lieu à des phénomènes analogues ; mais alors M. Colson a pu mettre en évidence le déplacement de l'acide fixe par l'acide gazeux HCl .

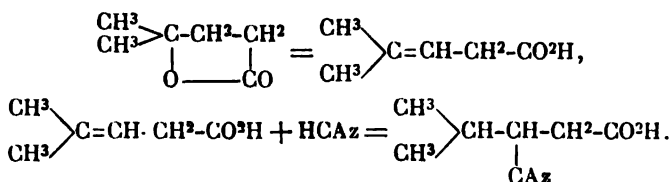
M. Colson donne la théorie de ces phénomènes ; en leur appliquant l'équation de Clapeyron, il montre le rôle important joué par la chaleur dégagée dans ce genre de phénomène et il insiste sur l'importance des *tensions de décomposition*, analogues aux tensions de vapeur.

M. Colson se propose d'étudier de la même façon le déplace-

ment des bases volatiles, puis d'étudier les réactions par voie humide et de rechercher si la pression osmotique joue, dans les déplacements réciproques des corps dissous, un rôle analogue à celui que joue la tension de décomposition dans les réactions par voie sèche.

M. E. BLAISE montre que l'action du cyanure de potassium sur l'isocapro lactone conduit, non pas à l'acide diméthyl-2.2-pentane-dioïque, mais à son isomère, l'acide 2-méthyl-3-méthylloïque-pentanoïque.

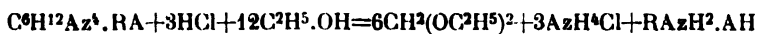
Cette isomérisation s'effectue par le mécanisme suivant :



L'identité de l'acide obtenu a été déterminée par comparaison avec l'acide isopropylsuccinique obtenu dans l'action de la potasse sur l'acide camphorique.

M. DELÉPINE, en étudiant plus attentivement un mode nouveau de formation des amines primaires par l'action des acides sur les sels d'ammonium de l'hexaméthylèneamine, indiqué antérieurement, l'a modifié avantageusement, au point de faire de cette réaction un véritable mode de préparation des amines.

Il avait préparé la méthylamine et l'amylamine par ce procédé. Il a préparé l'iodallylate et le chlorobenzylate d'hexaméthylèneamine et obtenu les amines correspondantes avec des rendements avantageux et une grande facilité de manipulation. On fait réagir l'acide chlorhydrique, l'alcool et le sel d'ammonium. L'équation est la suivante :



RA étant le radical alcoylé.

Il signale la formation intermédiaire de la combinaison méthylénique $\text{CH}_2 = \text{AzR}$ de l'amine primaire.

Il expose les considérations qui l'ont guidé dans ses recherches.

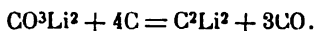
Souscription pour les feuilles supplémentaires.

M. Herran..... 1 feuille.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 49. — Sur le carbure de lithium ; par M. Henri MOISSAN.

Préparation. — Pour obtenir le carbure de lithium, on chauffe, dans notre four électrique, un mélange de charbon et de carbonate de lithine, dans les proportions indiquées par la formule



Au début de l'expérience, il ne se dégage que très peu de vapeurs métalliques, puis la réaction devient tumultueuse, pour s'arrêter ensuite à peu près complètement.

Si l'on termine la préparation, au moment où commence à se produire le dégagement abondant de vapeurs métalliques, on trouve au fond du tube une matière blanche, à cassure cristalline, qui est un carbure de lithium.

Si, au contraire, on continue à chauffer jusqu'à ce que toute réaction ait cessé, on rencontre dans la partie inférieure du tube des gouttelettes fondues de carbure, et la partie fortement chauffée ne renferme plus que du graphite. Le carbure de lithium semble donc être volatil ou décomposable en ses éléments par une température plus élevée. La durée de l'expérience présente ainsi une grande importance au point de vue du rendement en carbure.

Avec un courant de 350 ampères et 50 volts, il faut chauffer dix à douze minutes. Au contraire, avec un courant de 950 ampères et 50 volts, les vapeurs métalliques apparaissent avec abondance dès la quatrième minute, et il faut arrêter de suite l'opération pour retrouver le carbure fondu dans la partie la plus chauffée du tube.

On peut aussi obtenir le carbure de lithium mélangé d'une petite quantité de charbon en chauffant le lithium dans un courant d'acétylène.

Propriétés. — Le carbure de lithium se présente sous forme d'une masse cristalline aussi transparente qu'un fluorure ou qu'un chlorure alcalin ; examiné au microscope, on y rencontre des cristaux brillants, très altérables sous l'action de l'humidité de l'air ; sa densité est de 1,65 à 18° ; il se brise assez facilement et ne raye pas le verre.

C'est un réducteur d'une très grande énergie ; c'est aussi le car-

bure cristallisé le plus riche en carbone que nous ayons préparé jusqu'ici, puisqu'il en renferme 69 0/0 de son poids.

Il prend feu à froid dans le fluor et dans le chlore ; il y brûle avec éclat en fournissant du fluorure ou du chlorure de lithium. Pour produire l'incandescence dans la vapeur de brome ou dans la vapeur d'iode, il suffit de chauffer légèrement.

Au-dessous du rouge sombre, il prend feu et brûle avec vivacité dans l'oxygène, dans la vapeur de soufre et de sélénium.

Il brûle avec énergie dans la vapeur de phosphore, en donnant un phosphore décomposable par l'eau froide avec dégagement d'hydrogène phosphoré. L'arsenic s'y combine au rouge.

Le chlorate, l'azotate et le permanganate de potassium l'oxydent au point de fusion de ces composés avec une belle incandescence.

La potasse en fusion le décompose, avec un grand dégagement de chaleur. Les acides concentrés ne l'attaquent que très lentement.

Le carbure de lithium décompose l'eau à froid, en produisant du gaz acétylène pur. Cette réaction, rapide à la température ordinaire, devient violente vers 100°. Elle est en tous points comparable à celle des carbures de calcium, de baryum et de strontium cristallisés.

Un kilogramme de carbure de lithium fournit, par sa décomposition en présence de l'eau, 587 litres de gaz acétylène.

Analyse. — L'analyse du carbure de lithium a été faite en décomposant par l'eau, dans un tube gradué, sur la cuve à mercure, un poids déterminé de ce corps. On mesure le volume d'acétylène recueilli en tenant compte de la solubilité de ce gaz dans l'eau qui a servi à la réaction. Par un simple titrage alcalimétrique fait sur ce dernier liquide, on déduit la lithine et le poids de lithium correspondant.

Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	Trouvé.			Théorie pour C ² Li ² .
	I.	II.	III.	
Carbone.....	62.85	62.92	62.97	63.15
Lithium.....	36.31	36.29	36.40	36.84

N° 50. — Préparation et propriétés du carbure de cérium : par M. Henri MOISSAN.

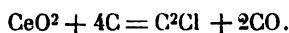
Nos recherches sur les carbures alcalino-terreux nous ont conduit à étudier les combinaisons du carbone avec les métaux de la

cérite. Nous devons rappeler que M. Otto Petterson, dans un mémoire ayant pour titre : *Contributions de la chimie des éléments des terres rares* (1), a préparé, en appliquant notre méthode du four électrique, les carbures de lanthane, yttrium, erbium et holmium. M. Petterson n'a donné à ce sujet aucune analyse des carbures d'hydrogène produits en présence de l'eau. C'est, au contraire, sur ce point, que nos expériences ont été particulièrement dirigées.

Préparation du carbure de cérium. — Le bioxyde de cérium pur CeO_2 , de couleur blanche, est intimement mélangé avec du charbon de sucre dans les proportions suivantes :

Charbon de sucre.....	48
Bioxyde de cérium.....	192

Elles correspondent à l'équation



La réduction se fait au four électrique à une température relativement basse. L'oxyde fond tout d'abord ; il se produit ensuite un bouillonnement dû au dégagement d'oxyde de carbone. On arrête la chauffe, lorsque la matière est en fusion tranquille. Cette préparation s'effectue dans un tube de charbon, fermé à l'une de ses extrémités. Avec un courant de 300 ampères et 60 volts, la réduction complète de 100 grammes d'oxyde de cérium exige huit à dix minutes. Elle se produit en trois minutes avec 600 grammes de matière lorsqu'on dispose d'un courant de 900 ampères et 50 volts.

Nous avons eu l'occasion, dans ces recherches, de préparer plus de 4 kilogrammes de carbure de cérium.

Propriétés. — Le carbure de cérium se présente sous forme d'un culot homogène à cassure cristalline. Abandonné à l'air, il se délite facilement, en se recouvrant d'une poudre de couleur chamois ; en même temps, il dégage une odeur alliée caractéristique, rappelant celle de l'allylène.

Examiné au microscope dans la benzine, le carbure, finement pulvérisé, présente des fragments cristallins, parmi lesquels se rencontrent des parties d'hexagone bien nettes, transparentes, d'un jaune rougeâtre. Quand ils ne renferment pas de graphite, ces petits cristaux sont tout à fait transparents. La densité du carbure de cérium prise dans la benzine est de 5,23.

(1) PETTERSON, Supplément des *Comptes rendus de l'Académie royale suédoise*, 2^e série, t. 2, n° 1 : 1895.

Le fluor n'attaque pas ce carbure à froid ; mais, par une légère élévation de température, il se produit une vive incandescence, et il se dégage un fluorure blanc volatil.

Le chlore attaque ce composé vers 230°, il se produit du chlorure de cérium qui empâte le graphite.

Le brome et l'iode réagissent de même avec incandescence, mais à des températures plus élevées.

Dans l'oxygène, le carbure de cérium brûle avec éclat au rouge, en produisant un résidu cristallin d'oxyde et en dégageant de l'acide carbonique. La réaction est complète ; elle nous a permis de doser le métal et le carbone total. La vapeur de soufre fournit également, avec incandescence, un sulfure de cérium qui, au contact des acides, dégage de l'hydrogène sulfuré. Le sélénium réagit de même au-dessous du rouge sombre.

L'azote et le phosphore sont sans action sur le cérium à la température de ramollissement du verre.

Le carbone se dissout dans le carbure de cérium en fusion et cristallise dans la masse sous forme de graphite.

L'acide chlorhydrique gazeux attaque le carbure de cérium à 650° avec incandescence. Il se produit du chlorure mélangé à un résidu volumineux de charbon ; en même temps, il se dégage de l'hydrogène.

L'acide iodhydrique fournit, au rouge sombre, un iodure dans les mêmes conditions.

Au rouge, l'hydrogène sulfuré fournit un mélange de graphite et de sulfure de cérium. A la température de 600°, l'ammoniaque n'a pas produit d'azoture.

Les oxydants agissent énergiquement sur ce composé. Le chlorate et le permanganate de potassium l'attaquent avec incandescence aussitôt qu'ils sont fondus.

La décomposition est moins vive avec l'azotate de potassium.

La potasse fondue et le carbonate de potassium en fusion décomposent le carbure de cérium avec un grand dégagement de chaleur production d'hydrogène et d'oxyde d'un blanc jaunâtre.

L'acide sulfurique concentré n'agit pas à froid et, à chaud, il produit un dégagement d'acide sulfureux. L'acide azotique fumant n'a pas d'action et l'acide étendu agit surtout par l'eau qu'il contient.

La réaction la plus caractéristique du carbure de cérium est celle qu'il fournit au contact de l'eau. En laissant tomber quelques gouttes d'eau sur un fragment de carbure, la température est assez élevée pour qu'il y ait vaporisation du liquide. En présence d'un excès

d'eau, la réaction, violente au début, ne tarde pas à se calmer et ne se termine qu'après dix à douze heures.

Le carbure de cérium produit, par sa décomposition, un hydrate de cérium blanc qui, au contact de l'air, prend une coloration lie de vin.

Les gaz qui se dégagent sont formés surtout d'acétylène et de méthane. Ils nous ont donné, à l'analyse, les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.
Acétylène.....	75.00	75.50	76.69	76.42	75.64
Éthylène.....	3.52	4.23	"	"	"
Méthane.....	21.48	20.27	"	"	"

Ces chiffres ont été obtenus avec des carbures bien exempts de calcium, et traités par un excès d'eau à la température ordinaire.

Cette décomposition, assez constante, en acétylène et en méthane, nous avait amené à penser que nous pouvions nous trouver en présence de deux corps simples voisins qui donnaient, sous forme de carbure gazeux, pour le premier, de l'acétylène et pour le second, du méthane. C'est ce qui se produirait, par exemple, pour un mélange d'alumine et de chaux amené à l'état de carbure.

En partant de cette idée, nous avons alors essayé de fractionner le carbure de cérium en l'attaquant par l'eau, par des acides minéraux très étendus, ou par des acides organiques dans des conditions différentes. Sur ce point, tous nos essais ont été infructueux.

L'action de la température élevée du four électrique agissant sur le carbure de cérium, de façon à produire une distillation pareille, qui pouvait nous enrichir de l'un des carbures, les produits de tête ou de queue, ne nous a pas fourni de meilleurs résultats (1).

De ces différentes recherches, nous avons tiré les conclusions suivantes :

Lorsqu'on décompose le carbure de cérium par de l'eau glacée, la proportion des différents carbures gazeux varie d'une façon bien nette.

Elle ressort des chiffres suivants :

	I.	II.	III.
Acétylène.....	78.47	79.7	80.00
Éthylène.....	2.63	"	"
Méthane.....	18.90	"	"

(1) Il ne faut pas oublier que dans les expériences de longue durée faites avec notre four électrique, le cérium peut prendre une petite quantité de carbure de calcium. On doit toujours s'assurer si le carbure de cérium ainsi traité ne renferme pas de calcium.

Si l'on décompose le carbure de cérium, non plus par l'eau mais par des acides étendus, la proportion de l'acétylène va encore varier. Un carbure de cérium qui, en présence d'un excès d'eau pure à la température ordinaire, donne un mélange gazeux renfermant 71 pour 100 d'acétylène, n'en donnera plus que 65,8 pour 100 en présence d'acide chlorhydrique étendu, et 83 pour 100 au contact d'acide azotique.

Bien plus, si l'on examine le résidu de la décomposition par l'eau du carbure de cérium, si l'on épuise ce liquide par l'éther, on retrouve sous forme de carbure 3 à 4 pour 100 du carbone combiné. On obtient ainsi un mélange de carbures liquides saturés et non saturés.

La décomposition du carbure de cérium par l'eau est donc aussi complexe que celle du carbure d'uranium dont nous avons parlé précédemment, mais elle s'effectue sans dégagement d'hydrogène. Elle est due aux réactions secondaires qui se produiront différemment suivant le milieu et la température.

Analyse. — Le cérium a été dosé à l'état d'oxyde CeO_2 , par calcination du sulfate, du nitrate ou par combustion directe du carbure dans l'oxygène.

Les chiffres présentent peu de différence, quelle que soit la méthode employée; ils ont toujours été un peu plus forts que la valeur indiquée par la théorie, ce qui tient vraisemblablement au poids atomique 141 que nous avons employé.

D'après les différents auteurs qui ont étudié le cérium et d'après M. Schützenberger, l'oxyde CeO_2 n'aurait pas toujours une composition constante.

Le carbone total a été dosé par combustion directe dans l'oxygène et pesé sous forme d'acide carbonique.

Les échantillons renfermant du graphite ont été attaqués par l'acide azotique et la teneur en graphite a été déterminée par la pesée de l'acide carbonique après combustion dans l'oxygène.

La formule C^*Ce exige théoriquement, en prenant pour poids atomique du cérium 139,8 (Schützenberger):

Ce.....	85.27
C... ..	14.73

Nous avons trouvé les chiffres suivants :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Cérium.....	86.46	85.99	85.37	85.74	86.12	85.93
Carbone.....	14.90	14.81	"	"	"	6

Conclusions. — En résumé, le cérium fournit au four électrique, en présence du charbon, un carbure cristallisé de formule C^2Ce analogue au carbure de calcium et décomposable par l'eau à froid en produisant un mélange gazeux d'acétylène, de méthane et des carbures liquides et solides plus condensés.

N° 51. — Préparation et propriétés de l'uranium ;
par **M. Henri MOISSAN.**

Dans une note précédente, nous avons établi que l'oxyde d'uranium, regardé jusqu'ici comme irréductible par le carbone, pouvait nous fournir, en présence de ce métalloïde et à la haute température de mon four électrique, l'uranium métallique. Nous avons démontré plus tard l'existence d'un composé défini et cristallisé d'uranium et de charbon de formule C^3Ur^2 .

Nous donnerons aujourd'hui une étude plus complète de ce métal.

On sait que l'uranium métallique a été préparé pour la première fois par Péligot, en réduisant le chlorure d'uranium par le potassium dans un creuset de platine.

Dans cette préparation, on obtient une poudre grise au milieu de laquelle se rencontrent quelques petits globules métalliques.

Différents auteurs ont légèrement modifié cette préparation et, en 1886, Zimmermann (1) a repris l'étude des propriétés de l'uranium en obtenant le métal par réduction du chlorure d'uranium par le sodium. Les globules métalliques isolés dans cette préparation étaient en petit nombre. Leur fusion était due à la chaleur intense développée par l'action du métal alcalin sur le chlorure. Nous avons répété toutes ces expériences. Lorsqu'on opère dans un creuset de platine, l'uranium est toujours souillé par ce métal. Dans la préparation de Zimmermann, l'uranium renferme environ 2 pour 100 de fer et une petite quantité de sodium.

De plus, quelle que soit la méthode employée, tous ces uraniums en poudre renferment de l'azote et souvent de l'oxygène. Ainsi que nous le démontrerons plus loin, l'uranium métallique possède une affinité très grande, et qui n'était pas connue jusqu'ici, pour le gaz azote.

Nous avons pensé que cette action des métaux alcalins pouvait être reprise dans de meilleures conditions au moyen d'un composé double de sodium et d'uranium.

(1) ZIMMERMANN, Recherches sur l'uranium (*Lieb. Ann. Ch.*, t. 216, p. 1).

Préparation du chlorure de sodium et d'uranium UCl_4 , 2 NaCl. — Lorsqu'on fait arriver au rouge sombre un courant de vapeurs de chlorure d'uranium sur du chlorure de sodium, on obtient un chlorure double qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline, de couleur vert-pomme, fondant vers 390° , soluble dans l'eau froide et dissociable par l'alcool.

Cette préparation se fait avec facilité dans un tube de verre de Bohême en produisant à une extrémité le chlorure d'uranium par l'action du chlore sur le carbure d'uranium, et en faisant arriver ce chlorure sur des fragments de chlorure de sodium chauffés au rouge sombre, placés à l'autre extrémité. Le chlorure alcalin solide commence par se colorer en arrêtant toute la vapeur du chlorure d'uranium, puis la masse fond rapidement.

On sait que le chlorure d'uranium UCl_4 est un corps avide d'eau, fumant à l'air et difficilement maniable. Au contraire, le chlorure double cristallisé est beaucoup moins hygrométrique et altérable. Fondu, il fournit un liquide très stable, n'émettant pas sensiblement de vapeurs.

Réduction de ce chlorure double par les métaux alcalins. — La réduction a été produite dans un cylindre de fer très épais, fermé par un bouchon à vis. On a disposé par couches alternatives 300 grammes de chlorure double et 100 grammes de sodium fraîchement coupé.

(On peut aussi réduire ce chlorure double par du magnésium en poudre vers 400° . La réaction se produit facilement avec incandescence et sans projection. En reprenant par l'eau, on obtient un uranium très divisé et très attaquable par ce liquide.)

L'appareil étant fermé, on le porte dans un feu de bois très vif, où il est chauffé vingt-cinq minutes. La chaleur, dégagée par la réaction, est assez intense pour porter le bloc de fer au rouge cerise en quelques instants. Après refroidissement, le cylindre a été ouvert, et la matière pulvérulente qu'il contenait a d'abord été traitée par l'alcool à 96° , pour enlever l'excès de sodium, puis lavée rapidement à l'eau bouillie froide, enfin épuisée par l'alcool et ensuite par l'éther.

Préparation de l'uranium au four électrique. — Nous avons indiqué, dans une note précédente sur le carbure d'uranium, comment devait être purifié l'oxyde d'uranium que l'industrie nous fournit. L'uranium étant amené à l'état d'oxyde vert et répondant sensiblement à la formule U_2O_3 , est mélangé intimement à du

charbon de sucre en poudre fine dans les proportions suivantes :

Oxyde d'uranium.....	500 ^{gr}
Charbon de sucre.....	40

On place dans un creuset de charbon environ 500 grammes de ce mélange et l'on chauffe, dans notre four électrique, sept à huit minutes, avec un courant de 800 ampères et de 45 volts. On obtient un lingot fondu de 350 grammes environ. Le métal, préparé dans ces conditions, si la chauffe a été bien conduite, ne renferme que très peu de carbone, et même n'en contient plus trace. Par contre, on peut y rencontrer une petite quantité d'oxyde qui fournit alors un métal brûlé dont les propriétés physiques sont notablement modifiées. Si la durée de la chauffe est trop longue, le métal se carbure avec facilité et l'on obtient une fonte, puis le carbure cristallisé C^3Ur^4 . Pour éviter l'action de l'azote, il est mieux de faire ces expériences dans un tube de charbon fermé à une extrémité, en prenant le dispositif que j'ai indiqué précédemment.

Affinage de l'uranium à la forge. — Lorsqu'on a préparé un uranium contenant 0,1 à 0,5 de carbone par le procédé précédent, on peut affiner la surface extérieure des fragments en les chauffant à la forge pendant plusieurs heures dans une brasque d'oxyde vert d'uranium. Pour réaliser cette expérience, il faut avoir soin de disposer le creuset, qui contient l'oxyde d'uranium et le métal, au milieu d'un autre creuset rempli d'une brasque titanifère, finement pulvérisée; l'oubli de cette précaution produirait un métal de couleur jaune recouvert d'azoture.

Préparation de l'uranium métallique par électrolyse. — Le chlorure double d'uranium et de sodium que nous avons décrit précédemment s'électrolyse avec la plus grande facilité. Il fournit au pôle négatif une éponge d'uranium renfermant souvent de petits cristaux de ce métal. Il suffit, pour avoir une marche régulière, d'une différence de potentiel aux bornes de 8 à 10 volts. Nous avons utilisé généralement un courant d'une intensité de 50 ampères. Le bain est maintenu en fusion par l'action calorifique du courant lui-même.

L'électrolyse était faite au moyen d'électrodes en charbon pur, et le chlorure était placé dans un vase cylindrique en porcelaine. Ce vase était clos au moyen d'une plaque de porcelaine rodée qui donnait passage aux deux électrodes et à un tube de verre recourbé à angle droit. Ce dernier permettait d'amener un courant d'hydrogène bien sec et bien privé d'azote au-dessus du sel fondu.

Après complet refroidissement, le contenu du creuset est repris

par l'eau glacée ; on le lave ensuite rapidement à l'alcool, car l'uranium très divisé décompose l'eau à la température ordinaire.

Cet uranium est cristallin ; certaines parties voisines de l'électrode se présentent même en cristaux assez nets pouvant atteindre 1 millimètre de côté.

Lorsqu'on emploie une électrode de fer, on peut obtenir par ce procédé des alliages d'uranium et de fer, d'un blanc d'argent, qui peuvent se limer avec facilité et qui possèdent un grain très fin.

Propriétés physiques. — Lorsque l'uranium est bien pur, sa couleur est absolument blanche, moins bleutée que celle du fer, dont il peut prendre le poli ; si ce métal est coloré en jaune, on peut toujours y déceler la présence de l'azote. Nous reviendrons plus tard sur la densité de l'uranium.

L'uranium pur se lime avec facilité, il ne raye pas le verre ; il peut se carburer alors légèrement lorsqu'on le chauffe dans une brasque de charbon, et peut prendre la trempe.

Il n'est pas magnétique lorsqu'il est bien exempt de fer.

Dans le four électrique, l'uranium est beaucoup plus volatil que le fer ; nous avons déjà appelé l'attention sur ce point.

Propriétés chimiques. — L'uranium en poudre fine, préparé par électrolyse, prend feu dans le fluor, y brûle avec éclat et produit un fluorure volatil de couleur verte. Le chlore l'attaque à 180°, le brome à 240°, l'un et l'autre avec incandescence. La même réaction se produit dans la vapeur d'iode, vers 260°, avec formation d'un iodure d'uranium. Toutes ces réactions sont complètes.

Le métal obtenu par Zimmermann n'était pas attaqué par la vapeur d'iode et il fournissait dans un courant de chlore une réaction limitée laissant dans la nacelle un abondant résidu.

Le gaz acide chlorhydrique l'attaque avec incandescence au rouge sombre, en donnant un chlorure stable qui, avec l'eau, produit une solution verte. L'acide iodhydrique l'attaque vers le rouge.

Lorsque l'uranium est en poudre fine, il brûle dans l'oxygène pur dès 170°, en produisant un oxyde vert très foncé. Le soufre réagit vers 500°, en fournissant un sulfure noir qui s'attaque lentement par l'acide chlorhydrique et donne de l'hydrogène sulfuré. Il se combine au sélénium avec incandescence.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer précédemment, l'uranium s'unit à l'azote avec la plus grande facilité. Des fragments de métal chauffés dans un courant d'azote à 1000° se recouvrent d'une couche jaune d'azoture. L'uranium en poudre réagit sur le gaz

ammoniac au-dessus du rouge sombre, sans incandescence, en produisant un dégagement de gaz hydrogène et en laissant une poudre noire cristalline dont nous poursuivons l'étude.

L'uranium pur en poudre très ténue décompose l'eau lentement à la température ordinaire et plus rapidement à 100°. Cette propriété le rapproche bien du fer, car nos confrères MM. Troost et Hautefeuille ont démontré que le fer réduit décomposait l'eau à sa température d'ébullition.

L'uranium fondu se recouvre d'une couche d'oxyde au contact de l'eau, et l'attaque est notablement accélérée par la présence de l'acide carbonique.

Analyse. — Dans toutes ces recherches, l'uranium a été séparé et dosé sous forme d'oxyde U^3O^8 , et le carbone pesé à l'état d'acide carbonique.

Le chlorure double d'uranium et de sodium nous a fourni à l'analyse les chiffres suivants :

	Trouvé.			Théorie.
	I.	II.	III.	
Uranium.....	47.9	47.7	48.20	48.08
Sodium.....	"	"	10.10	9.21
Chlore.....	42.3	42.4	42.01	42.68

L'uranium métallique, préparé par le sodium, nous a donné :

	I.	II.
Uranium.....	99.40	99.28

Les échantillons renfermaient toujours des traces de métal alcalin.

Le métal préparé au four électrique contenait :

	I.	II.	III.	IV.
Uranium.....	99.121	99.106	98.021	99.520
Carbone.....	0.168	0.601	1.356	0.005
Scories.....	0.187	0.204	0.303	0.421

Enfin, l'uranium préparé par électrolyse :

	I.	II.
Uranium.....	99.27	94.48
Insoluble dans l'acide azotique.....	0.52	0.27

Conclusions. — En résumé, le métal uranium peut s'obtenir avec facilité, soit en décomposant par le sodium le chlorure d'uranium et de sodium, soit par l'électrolyse de ce même composé, ou mieux par la réduction au four électrique de l'oxyde d'uranium par

le charbon. Ces trois méthodes fournissent de bons rendements et nous avons eu l'occasion, pour ces recherches, de préparer plus de 15 kilogrammes d'uranium métallique.

L'uranium peut être obtenu cristallisé ; le métal pur a des propriétés qui le rapprochent beaucoup du fer ; il se lime, se carbure, se trempé et s'oxyde comme lui. Sa facilité de combinaison avec l'oxygène est plus grande que celle du fer ; en poudre fine, il décompose l'eau lentement à froid. De même, l'action qu'il exerce sur les hydracides est plus énergique. Il possède une affinité puissante pour l'azote et si, dans sa préparation, l'on ne prend pas de grandes précautions pour éviter l'action de ce métalloïde, il en renferme toujours une certaine quantité.

Enfin, ce métal, bien exempt de fer, n'exerce pas d'action sur l'aiguille aimantée et il est notablement plus volatil que le fer dans le four électrique.

N° 52. — Nouvelles recherches sur les précipitations métalliques (2^e partie) ; par M. J.-B. SENDERENS.

Dans les notes précédentes (*Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 208, 691, 991), il n'a été question que des *azotates* métalliques, en raison des particularités que présente leur précipitation. Pour terminer cette étude, il me reste à faire connaître les résultats fournis par les autres genres de sels.

Comme genres de sels, j'ai adopté les sulfates, les chlorures et les acétates dans leurs combinaisons solubles avec l'argent, le cuivre et le plomb.

De même que pour les azotates, les expériences ont été faites à l'abri de l'air, avec des sels neutres et des métaux chimiquement purs, et à la température ordinaire (10 à 16°).

I. — Cuivre.

Le *sulfate d'argent* (1) exige pour que ses solutions soient complètement précipitées une quantité de cuivre légèrement supérieure à celle qui est indiquée par l'équation :



(1) Les solutions de sulfate et d'acétate d'argent employées dans ces recherches renfermaient de 4 à 5 grammes d'argent par litre. On sait que ces sels sont très peu solubles.

DURÉE DES EXPÉRIENCES.	CUIVRE.		excès de cuivre.
	Calculé.	Trouvé.	
2 jours.....	gr 0,148	gr 0,170	gr 0,022
3 —	0,148	0,172	0,024
7 —	0,148	0,175	0,027

On serait tenté d'attribuer cet excès de cuivre à une oxydation du métal par l'air dissous et à la formation d'un sel basique. Dans ce cas, en faisant bouillir la solution de sulfate d'argent et en fermant le matras à la lampe après avoir introduit la lame de cuivre dans la solution bouillante, l'excès de cuivre devrait disparaître. Or, dans ces conditions, j'ai trouvé encore, après sept jours d'immersion, un excès de cuivre égal à 0^{gr},012. Il semble donc que l'oxydation ne rend que partiellement compte de l'excès de cuivre signalé plus haut, et qu'il intervient une autre cause que nous essaierons de déterminer à la fin de ce travail.

L'*acétate d'argent* fournit des conclusions moins précises en raison d'un enduit noir qui adhère à la lame de cuivre et qui empêche d'évaluer avec certitude le cuivre qu'elle a perdu.

II. — Plomb.

Le *sulfate d'argent* et le *sulfate de cuivre* ne sont pour ainsi dire pas attaqués par le plomb. Dès le début de son immersion dans ces liqueurs, le plomb se recouvre d'une gaine de sulfate de plomb qui l'isole de la solution.

DURÉE DES EXPÉRIENCES.	PLOMB.		Excès de plomb.
	Calculé.	Trouvé.	
Acétate d'argent.			
3 jours.....	gr 0,567	gr 0,592	gr 0,025
12 —	0,567	0,652	0,085
Chlorure cuivrique.			
3 jours.....	0,516	0,531	0,015
12 —	0,516	0,576	0,060
Acétate de cuivre.			
12 jours.....	0,516	0,527	0,011

Avec l'*acetate d'argent* et l'*acétate de cuivre*, avec le *chlorure cuivrique* très dilué, on arrive, sauf un léger excès de plomb, à des équations de la forme :

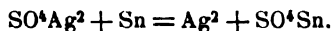


Après trois jours, la précipitation n'est pas encore terminée et cependant le plomb est déjà en excès. Cet excès de plomb ne paraît pas devoir être exclusivement attribué à une oxydation; car, en opérant comme dans le cas du cuivre avec la solution bouillante d'acétate d'argent et en tube scellé, j'ai trouvé après douze jours un excès de plomb égal à 0^{sr},024.

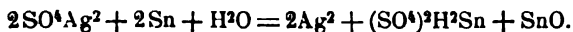
Le *ehlorure cuivrique*, en solution concentrée, forme autour du plomb une couche de chlorure de plomb qui arrête la réaction.

III. — *Étain.*

Avec le *sulfate d'argent*, la précipitation marche assez vite. La liqueur renferme un sel stanneux et le poids de l'étain précipitant semblerait conduire à l'équation :



Mais cette liqueur est acide. Par ailleurs, dans le dépôt, au précipité d'argent se trouve mêlée une matière noire, qui s'enflamme comme de l'amadou et qui n'est autre chose que de l'oxyde stanneux avec une petite quantité d'oxyde stannique. Ce résultat peut s'interpréter en admettant que le sulfate stanneux se décompose au fur à mesure de sa formation en sel acide qui reste dans la liqueur et en oxyde stanneux qui se dépose. La réaction finale pourra donc se traduire par l'équation :



Le *sulfate de cuivre* donne également avec l'étain un sulfate acide stanneux qui reste dans la liqueur, et de l'hydrate stanneux, $Sn(OH)^2$ qui se dépose au fond du flacon sous la forme d'une poussière blanche. Il s'en dépose aussi sur le barreau d'étain, et de là vient que la précipitation du cuivre, surtout avec les liqueurs peu diluées, s'arrête presque au début et que, par suite, elle est très limitée.

Avec le *chlorure cuivrique*, la précipitation est complète, mais elle est fort lente, principalement avec les solutions concentrées. Ici encore on obtient une liqueur acide renfermant du chlorure

stanneux, tandis qu'il se dépose un oxychlorure stanneux, blanc, SnCl^*SnO , ou plutôt son hydrate $2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$.

Dans toutes ces expériences, la quantité d'étain qui entre en réaction m'a paru voisine d'un atome Sn, pour un atome de Cu, ou deux atomes (Ag^*) précipités; mais l'adhérence du dépôt au barreau immergé ne permet pas une évaluation bien exacte. En aucun cas je n'ai observé de dégagement de gaz.

L'acétate d'argent, l'acétate de cuivre, aux divers degrés de dilution, ne sont attaqués par l'étain, même au bout de plusieurs jours, que d'une façon insignifiante.

Les solutions d'acétate de plomb, en présence de l'étain, restent inaltérées.

IV. — Nickel.

Le nickel ne paraît avoir aucune action ni sur les solutions de sulfate d'argent ou de cuivre, ni sur les solutions d'acétate d'argent, de cuivre et de plomb.

Avec le chlorure cuivrique, il donne du chlorure cuivreux qui se dépose sous la forme d'une poussière blanche en même temps qu'il se dissout du chlorure de nickel; mais cette réaction est très limitée.

V. — Cobalt.

Tandis que le nickel est inactif vis-à-vis des diverses solutions d'argent et de cuivre, le cobalt, au contraire, les réduit assez facilement. Le même fait avait été observé avec les azotates, et c'est ainsi que ces deux métaux si voisins par l'ensemble de leurs propriétés se séparent très nettement l'un de l'autre dans le phénomène des précipitations métalliques.

Avec les sels d'argent, le dépôt se détache facilement de la lame immergée et l'on constate que la quantité de cobalt qui entre en réaction est légèrement supérieure à celle qui est indiquée par la loi de Richter.

SOLUTIONS.	COBALT.	
	Calculé.	Trouvé.
Sulfate d'argent.....	gr 0,193	gr 0,203
Acétate d'argent.....	0,147	0,159

Cet excès de cobalt qui est à peu près du même ordre que celui

qui a été signalé pour le cuivre et le plomb, est difficile à observer avec les *sels de cuivre*, à cause de l'adhérence du dépôt à la lame de cobalt.

Les solutions d'*acétate de plomb* prennent avec le cobalt une teinte rosée; mais même au bout de trois mois il ne se produit pas de précipité appréciable, ce qui indique que la réduction est insignifiante.

VI. — Zinc.

La précipitation des solutions de *sulfate d'argent* par le zinc n'est guère terminée qu'au bout de vingt-quatre heures. Avant qu'elle soit achevée, on voit se dégager sur la lame ou le barreau de zinc des bulles d'hydrogène et, lorsque cette précipitation est complète, on trouve que le poids de zinc perdu par la lame immergée dépasse notablement celui qui est exprimé par l'équation :



En continuant l'expérience, le dégagement d'hydrogène se poursuit, et une nouvelle quantité de zinc entre en réaction en donnant un sulfate basique.

L'*acétate d'argent* donne lieu aux mêmes observations : dégagement d'hydrogène vers la fin de la précipitation et formation d'un acétate basique de zinc.

Sels de cuivre. — Avec les sels de cuivre, sulfate, acétate, chlorure, concentrés ou dilués, le dégagement d'hydrogène commence dès le début de la précipitation du cuivre. Par suite, lorsque la réduction est terminée, le poids de zinc perdu par la lame immergée est très supérieur à celui qui serait calculé d'après la loi de Richter.

Après trois mois d'immersion, j'ai obtenu les résultats suivants :

SOLUTIONS.	ZINC.		ZINC.	
	Calculé.	Trouvé.	Dissous.	Précipité.
Sulfate d'argent.....	gr 0,194	gr 0,853	gr 0,016	gr 0,837
Acétate d'argent.....	0,185	0,492	0,092	0,400
Sulfate de cuivre.....	0,788	2,067	0,218	2,449
Acétate de cuivre.....	0,770	1,181	0,668	0,513
Chlorure cuivrique.....	0,792	2,320	0,368	1,952

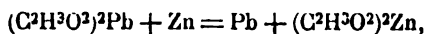
Le zinc dissous se trouve dans la liqueur à l'état de sel neutre.

Le reste du zinc constitue un précipité salin qui répond à la formule des sels tétrabasiques, $\text{SO}^4\text{Zn}.3\text{ZnO}$; $\text{ZnCl}_2.3\text{ZnO}$, avec un léger excès d'hydrate de zinc.

A la température ordinaire, je me suis assuré que le zinc reste inaltéré dans les solutions de sulfate et d'acétate de zinc. Il faut en conclure que le dégagement d'hydrogène et la production de sels basiques sont des phénomènes corrélatifs de la précipitation de l'argent et du cuivre, et que le zinc forme avec chacun de ces deux métaux un couple électrolytique.

Acétate de plomb. — L'action du zinc sur les solutions concentrées, renfermant $1/2$ molécule, soit 162 grammes de $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2\text{Pb}$ par litre, est limitée, parce qu'il se forme autour du barreau immergé une gaine de plomb très adhérente qui s'oppose à l'attaque.

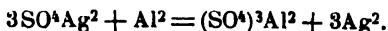
Avec les solutions à $1/10^e$ de molécule et au-dessous, la réduction est complète et se fait rapidement. Il n'y a pas de dégagement de gaz durant la précipitation et ce n'est qu'une dizaine de jours après que tout le plomb avait été précipité que j'ai aperçu quelques bulles très fines qui se montraient à de longs intervalles. — En parlant de l'équation :



l'acétate de plomb renfermé dans mes liqueurs aurait exigé $1^{\text{er}},032$ de zinc, et j'ai trouvé $1^{\text{er}},033$ après huit jours, et $1^{\text{er}},037$ après un mois. Or, après huit jours, la précipitation du plomb était complète, ce qui montre que l'équation posée plus haut se vérifie de la façon la plus satisfaisante. Quant à l'excès de zinc constaté après un mois, il s'explique par une légère décomposition de l'eau qu'indiquent les bulles de gaz qui se dégagent après la précipitation.

VII. — *Aluminium.*

Sels d'argent. — L'aluminium réduit lentement le *sulfate d'argent*. Lorsque la précipitation est complète, ce qui demande une dizaine de jours, on a une liqueur acide et la réaction est voisine de l'équation :



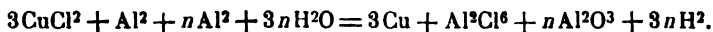
Toutefois l'aluminium est un peu supérieur à celui qu'indique cette formule. On observe d'ailleurs, durant la réduction, quelques rares bulles de gaz qui peuvent expliquer comment un peu d'alumine vient s'ajouter au sulfate d'alumine qui résulte de la précipitation.

L'*acétate d'argent* dissous ne paraît guère attaqué par l'aluminium. C'est à peine si après quatre mois on voyait quelques points brillants d'argent disséminés sur la lame d'aluminium qui avait un peu noirci et dont le poids était, à 1/2 milligramme près, le même qu'au début.

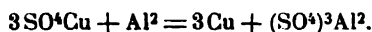
Sels de cuivre. — Les solutions de *chlorure cuivrique* sont immédiatement précipitées par l'aluminium, avec dégagement d'hydrogène, ainsi que me l'avait annoncé M. Cossa. J'ai remarqué que ce dégagement d'hydrogène assez modéré avec des liqueurs très diluées (1/50^e de molécule, soit 2^{gr},6 de CuCl² par litre), devient rapide lorsque la proportion de chlorure cuivrique s'élève à 1/10^e de molécule, soit 13^{gr},4 de CuCl² par litre. La réaction est d'une extrême violence pour des solutions concentrées, renfermant par litre 1 molécule de CuCl² et au-dessus; le gaz se dégage tumultueusement et le liquide s'échauffe jusqu'à entrer en ébullition. Lorsque tout le cuivre est précipité, le dégagement d'hydrogène se ralentit presque subitement et il se poursuit ensuite avec une allure de plus en plus modérée. L'alumine qui résulte de la décomposition de l'eau se dissout en entier, de sorte que le dépôt ne contient que le cuivre précipité.

Avec une solution de chlorure cuivrique renfermant 1/10^e de molécule par litre, l'aluminium, entré en réaction, par rapport à un atome de cuivre, s'élevait à environ 2Al, après quinze jours, et à plus de 3Al, après trois mois.

On a donc d'une manière générale



Sulfate de cuivre. — Les solutions à 1/10^e et à 1/50^e de molécule (16 gr. à 3^{gr},2 de SO⁴Cu par litre) ont été complètement réduites après une vingtaine de jours d'après l'équation :



	Trouvé.	Calculé.
Aluminium.....	0 ^{gr} ,233	0 ^{gr} ,224
—	0,056	0,048

L'excès d'aluminium peut s'expliquer par un très faible dégagement d'hydrogène que l'on observe vers la fin de l'opération.

Les solutions concentrées (1/2 molécule de SO⁴Cu par litre) ne sont guère complètement réduites qu'après trois mois. Elles dégagent un peu d'hydrogène.

Avec les solutions d'*acétate de cuivre*, l'attaque de l'aluminium

marche encore plus lentement. Après un mois, dans les solutions concentrées ou diluées, la coloration des sels de cuivre est encore très prononcée. Après cinq mois, les solutions à 1/2 molécule de $(C^2H^3O^2)^2Cu$ par litre étaient complètement réduites, mais la liqueur à 1/10^e de molécule renfermait encore du cuivre. Il se produit un peu d'hydrogène.

Acétate de plomb. — Après un mois, les solutions à 1/2 et à 1/10^e de molécule de $(C^2H^3O^2)^2Pb$ n'étaient que partiellement réduites, et la solution à 1/50^e de molécule ne le paraissait pas du tout. Pas de dégagement de gaz.

Après cinq mois, le plomb était complètement précipité dans la liqueur renfermant 1/10^e de $(C^2H^3O^2)^2Pb$ et il se dégagait quelques bulles d'hydrogène. Au bout du même temps, quelques parcelles métalliques s'étaient déposées dans la solution à 1/50^e de $(C^2H^3O^2)^2Pb$, qui renfermait encore la presque totalité du plomb qu'elle possédait au début.

Dans l'action de l'aluminium sur les solutions de sulfate de cuivre, M. Cossa avait remarqué qu'en les additionnant d'une quantité même très petite d'un chlorure alcalin, le cuivre se dépose rapidement. J'ai constaté que cette observation s'applique également à la réduction des acétates de cuivre, de plomb et d'argent. De là vient que, pour apprécier avec certitude l'action de l'aluminium sur les solutions métalliques, il est indispensable que ces solutions soient rigoureusement exemptes de chlorures.

VIII. — *Bismuth.*

Le bismuth agit à peine sur le *sulfate d'argent* en dissolution. Après six mois d'immersion, il s'était à peine déposé sur le barreau de bismuth quelques milligrammes d'argent sous forme de dendrites.

L'*acétate d'argent*, au contraire, est à la longue complètement réduit. Il en résulte une liqueur acide et un sel basique qui adhère en partie au barreau de bismuth, en sorte qu'il est impossible d'évaluer avec quelque précision la perte de poids éprouvée par ce barreau, de même que la quantité de sel basique formé.

Quant aux sels de cuivre, le bismuth n'a sur leurs solutions qu'une action très limitée. Elle est nulle avec l'acétate de plomb.

IX. — *Antimoine.*

Avec le *sulfate d'argent*, l'antimoine s'était recouvert après six mois d'une poussière grise d'argent, sans poids appréciable; avec

l'acétate d'argent, il s'était formé quelques rares fils d'argent, très longs et d'une extrême finesse.

De même, l'antimoine n'a pour ainsi dire pas d'action sur les solutions cupriques aux divers degrés de dilution. Le barreau immergé se recouvre lentement d'une couche impondérable de cuivre qui, en s'oxydant par l'effet de l'air dissous, prend une teinte bleu indigo très foncé. C'est la couleur observée par M. Schützenberger dans l'oxydation du cuivre allotropique obtenu par électrolyse.

Les solutions d'acétate de plomb ne paraissent pas altérées par l'antimoine.

X. — Fer.

Fer et azotate d'argent. — Je commence par rappeler ce que j'ai déjà publié relativement à l'action du fer sur les solutions de nitrate d'argent (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 691). Selon que l'on opère avec du fer recuit ou du fer clair et non recuit, on obtient des résultats très différents qui m'ont paru se rattacher à deux états allotropiques du fer, correspondant l'un à l'écrouissage de ce métal et l'autre au recuit.

Sur l'invitation de M. F. Osmond, et d'après ses indications, je me suis livré à de nouvelles recherches qui, en confirmant les premiers résultats, leur ont donné une certaine extension. C'est ainsi que l'on pouvait objecter à mes conclusions que le décapage au papier de verre ou au papier à l'émeri pouvait déterminer un écrouissage du fer recuit, que le polissage était un facteur dont il y avait peut-être lieu de tenir compte et que les résultats pourraient changer selon que l'on aurait recours au papier de tel ou tel numéro.

J'ai donc repris des fils de fer de différents diamètres, recuits ou clairs et non recuits, que j'ai frottés de cinquante à deux cents fois avec divers papiers à l'émeri, depuis le n° 00 jusqu'au n° 6, et dont certains ont été polis au rouge d'Angleterre, et j'ai constaté que mes premières conclusions ne s'en trouvaient pour cela aucunement modifiées. Il semble donc démontré que l'écrouissage provoqué par ces divers papiers, de même que le degré du poli, sont des facteurs négligeables et n'entrent pas en ligne de compte dans les réactions que j'ai signalées.

En suivant attentivement ces expériences, j'ai observé que le fer clair et non recuit s'attaquait parfois, quoique à la longue, dans les solutions de nitrate d'argent où, d'après mes données antérieures, il aurait dû rester inactif. Cette attaque débutait toujours

par les extrémités et j'ai supposé que cela devait tenir à ce que les parties internes du fer clair mises à nu à ces extrémités se trouvaient dans un état moléculaire différent de celui des couches superficielles, ces dernières étant fortement écrouies, tandis que les parties internes l'étaient beaucoup moins ou ne l'étaient pas du tout. J'ai donc imaginé de plonger les bouts des fils de fer recuits et des fils clairs et non recuits dans la vaseline, afin d'isoler ces bouts de la solution de nitrate d'argent. Dans ces conditions, les résultats ont été d'une netteté remarquable. Les fers recuits ont continué à être attaqués comme précédemment et se sont immédiatement recouverts d'un dépôt noir sur toute leur surface ; au contraire, les fers clairs et non recuits pouvaient rester indéfiniment dans la solution de nitrate d'argent sans être attaqués (Cf. *Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 691).

En opérant dans ces mêmes conditions, j'ai constaté que l'acier trempé n'a pas d'action sur des solutions de nitrate d'argent qui sont précipitées par l'acier recuit. Ceci établit une analogie frappante entre la trempe et l'écrouissage.

Enfin, j'ai observé que le mode dont s'opère le recuit a une certaine influence sur les phénomènes en question. Les éprouvettes d'un même échantillon de fer, selon qu'elles ont été recuites à une température plus ou moins élevée, ou qu'elles ont été maintenues plus ou moins longtemps à cette température, ne se comportent pas vis-à-vis des solutions de nitrate d'argent d'une façon absolument identique. Pour que les résultats soient rigoureusement comparables, il faut que le recuit ait été effectué dans les mêmes conditions.

Les faits signalés dans l'action du fer sur les solutions de nitrate d'argent se reproduisent, mais à un degré beaucoup moindre, comme on va le voir, avec le sulfate d'argent. Je ne les ai pas observés pour les sels de cuivre et de plomb.

Le *sulfate d'argent* dissous est précipité par le fer sous ses diverses formes, barreaux, fils de fer, fils de clavecin. Le fer clair et non recuit agit plus lentement que le fer recuit. Ce dernier, en effet, attaque les solutions de sulfate d'argent dès l'instant de son immersion, tandis qu'avec le fer clair, notamment avec le fil de clavecin, l'attaque ne se produit qu'au bout de quelques minutes. Je n'ai pas observé de dégagement de gaz.

Avec l'*acétate d'argent*, les divers échantillons de fer, recuits ou non, se couvrent tout d'abord d'une mince couche noire et l'action s'arrête aussitôt.

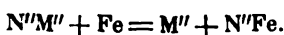
Le *sulfate de cuivre* et le *chlorure cuivrique*, aux divers degrés

de dilution, sont rapidement attaqués par les différentes sortes de fer, en donnant quelques bulles d'hydrogène.

Avec l'acétate de cuivre, il faut tenir compte de la pureté du fer qui ne paraît pas avoir d'influence dans les cas précédents. En introduisant, en effet, du fil de clavecin, recuit ou non, dans une solution d'acétate de cuivre, contenant $1/10^{\circ}$ de molécule, soit 18 grammes de $(C^2H^3O^2)^2Cu$ par litre, j'ai constaté qu'après trois mois il était aussi brillant qu'au début, sans le moindre dépôt de cuivre. Une pareille solution est précipitée par les fers du commerce, quoique avec une extrême lenteur. Quant aux solutions saturées d'acétate de cuivre, elles ne sont attaquées, même après plusieurs jours, par aucune espèce de fer.

Les solutions d'acétate de plomb présentent des particularités analogues à celles qui viennent d'être signalées pour l'acétate de cuivre. A quelque degré de dilution qu'on les prenne, elles ne sont pas attaquées par le fil de clavecin, recuit ou non recuit. Les fers ordinaires du commerce paraissent également sans action sur les solutions concentrées. Avec des liqueurs moyennement diluées, renfermant $1/10^{\circ}$ de molécule, soit $32^{\text{gr}},5$ de $(C^2H^3O^2)^2Pb$ par litre, ces fers se recouvrent à la longue d'une gaine cristalline de plomb qui les isole et limite la réaction. Enfin, avec des solutions plus diluées, contenant $1/50^{\circ}$ de molécule, soit $6^{\text{gr}},5$ de $(C^2H^3O^2)^2Pb$ par litre, la précipitation est encore très longue, mais elle se poursuit sans discontinuer et le plomb se dépose en lamelles aciculaires qui s'enchevêtrent autour du barreau immergé.

Dans toutes ces précipitations, il se produit un sel ferreux, ce qui semblerait conduire, dans le cas où la réduction est complète, à l'équation générale :



Mais alors même qu'il n'y a pas de dégagement de gaz et que le métal est chimiquement pur, le fer perdu par le barreau immergé est légèrement supérieur à celui qui est calculé d'après cette équation. On a, par exemple, avec le sulfate d'argent

	Trouvé.	Calculé.	Excès.
Fer.....	$0,165^{\text{gr}}$	$0,152^{\text{gr}}$	$0,013^{\text{gr}}$

Cet excès de fer rappelle celui que nous avons rencontré avec le cuivre, le plomb et le cobalt.

XI. — *Cadmium.*

L'action du cadmium sur les sels d'argent, de cuivre et de plomb a déjà fait l'objet d'une communication spéciale, dans laquelle j'ai montré que la quantité de cadmium qui se substitue au cuivre, et surtout à l'argent, est très supérieure à celle qui serait exigée d'après l'équation :



Dans le cas du sulfate et de l'acétate d'argent, par exemple, l'excès de cadmium s'élève à près de 6 Cd. Par ailleurs, il n'y a pas de dégagement de gaz, et la liqueur qui est neutre renferme autant de cadmium que l'indique l'équation posée plus haut. L'excès de cadmium se trouve donc tout entier dans le dépôt où sa présence s'explique par la formation d'un alliage auquel l'analyse assigne une composition voisine de $AgCd^3$ (*Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 1241).

Ces alliages de cadmium constituent-ils, dans les précipitations métalliques, un fait isolé, c'est ce que nous allons présentement examiner.

XII. — *Alliages par voie humide.*

Quelques chimistes, et, entre autres, Planche et Brugnattelli, ont pensé que dans les précipitations métalliques, il se formait de véritables alliages (*Journ. de Ph. et de Ch.*, 1^{re} série, t. 3, p. 426). Gay-Lussac, qui sembla d'abord favorable à cette opinion (*Ann. Chim.*, 3^e série, t. 78, p. 91), l'abandonna plus tard (*Ann. Chim. et Phys.*, 1^{re} série, t. 7, p. 219). Elle a été reprise en 1857 par Odling (*Journ. de Ph. et de Ch.*, 3^e série, t. 34, p. 470), et plus récemment par MM. Mylius et Fromm (*D. ch. G.*, t. 27, p. 630, et *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 12, p. 946).

D'après MM. Mylius et Fromm, lorsqu'on précipite des solutions métalliques *très étendues* par le zinc, le cadmium, l'étain, le plomb et le cuivre, on obtient des alliages. C'est ainsi qu'une lame de zinc plongée dans une solution de sulfate d'argent renfermant au plus 0^{sr},03 d'argent par litre, se recouvre d'un enduit noir floconneux qui est un alliage d'argent et de zinc. Au contraire, avec les solutions *concentrées*, le métal de la dissolution se précipite à l'état pur. Et, en effet, un des caractères des alliages obtenus ainsi avec les liqueurs étendues, c'est que, mis en contact avec les mêmes liqueurs concentrées, ils leur cèdent le métal précipitant

qu'ils contiennent, en sorte que le dépôt ne renferme plus que le métal précipité à l'état pur.

Il semble cependant, et telle est sans doute la pensée de MM. Mylius et Fromm, que même avec les liqueurs concentrées, on devrait avoir des alliages, puisque vers la fin de la précipitation le sel qui reste dans la liqueur atteint et dépasse le degré de dilution adopté par les deux chimistes. L'expérience, d'ailleurs, a été faite par Gay-Lussac qui constata que dans la réduction d'une solution de nitrate d'argent par le cuivre, les premières portions d'argent sont *ordinairement* pures et ne colorent pas l'ammoniaque en bleu lorsqu'elles ont été dissoutes dans l'acide nitrique; ce n'est qu'à mesure que le cuivre entre en dissolution qu'on en trouve dans le précipité; de sorte que vers la fin de l'opération, la quantité en est très notable. Gay-Lussac observa de même que ce cuivre rentrait en dissolution en le faisant digérer avec une petite quantité de nitrate d'argent (*Ann. de Chim.*, 3^e série, t. 78, p. 91).

En répétant cette expérience, je me suis assuré qu'en effet le cuivre se mêlait au précipité d'argent, bien qu'il restât encore une forte proportion d'argent dans la liqueur. C'est ainsi qu'avec une solution de nitrate d'argent renfermant 32 grammes d'argent par litre, j'ai reconnu des traces de cuivre dans le dépôt soigneusement lavé à l'eau bouillante, lorsque la liqueur contenait encore 12 grammes d'argent. Le cuivre se trouvait dans le dépôt en quantité très appréciable lorsque l'argent dissous était réduit à 7 grammes par litre, et lorsque cet argent n'était plus que de 0^{gr},5, le cuivre du dépôt était en quantité suffisante pour pouvoir être pesé.

On pourrait objecter à cette expérience que l'acide azotique étant légèrement décomposé, il se forme un oxyde ou un sel basique de cuivre qui se mêle au précipité.

Je me suis donc adressé à des solutions de sulfate et d'acétate d'argent renfermant de 4 à 5 grammes d'argent par litre, que j'ai précipitées par le cuivre, le cadmium et le fer. J'ai constaté la présence de ces métaux dans le précipité, alors qu'il restait encore 2 grammes d'argent dans la liqueur; mais ils s'y trouvaient seulement à l'état de traces, tandis qu'à la fin de la précipitation, j'ai pu les y doser.

Il faut conclure de ces expériences que dans les précipitations métalliques où tout phénomène d'oxydation est écarté, on obtient, avec des solutions relativement concentrées, un dépôt qui renferme le métal précipitant en proportion d'autant plus élevée que l'opé-

ration est plus près de sa fin, ce qui s'accorde avec les observations de Gay-Lussac.

Si l'on en excepte le cadmium, cette quantité de métal précipitant que renferme le dépôt à la fin de l'opération reste toujours très petite, et l'on a pu voir, dans le cours de ce travail, qu'elle ne dépasse pas quelques centigrammes, quand on se met rigoureusement à l'abri de l'air. Elle suffit toutefois pour montrer que dans les cas les plus favorables, lorsque ni l'eau ni l'acide ne sont décomposés, les précipitations métalliques ne s'accomplissent pas exactement d'après la loi de Richter.

Il est un cas, cependant, où cette loi semble se vérifier, et où le dépôt ne renferme qu'une quantité de métal réellement insignifiante; c'est dans la réduction de l'acétate de plomb par le zinc. Planche et Brugnatelli affirmaient que dans cette réaction il se formait un alliage (*loc. cit.*). Gay-Lussac, qui répéta l'expérience, ne trouva que du plomb pur, ce qui le confirma dans l'opinion que les précipitations métalliques ne fournissaient pas d'alliages (*Ann. Chim. Phys.*, 1^{re} série, t. 7, p. 219).

Mais ce sont là des exceptions et, s'il faut en juger d'après les résultats exposés dans cette étude, on est conduit à admettre que dans les précipitations métalliques où n'intervient pas un agent d'oxydation, le dépôt renferme à peu près toujours en même temps que le métal précipité, une petite quantité de métal précipitant.

Les deux métaux se trouvent-ils simplement mélangés ou sont-ils unis dans un alliage? Gay-Lussac adoptait la première de ces interprétations (*loc. cit.*); mais il paraît difficile, avec les théories actuellement reçues, d'expliquer la présence du métal précipitant dans le dépôt sans recourir à une combinaison. Il se formerait donc des alliages, et la preuve expérimentale en a été fournie par Odling (*loc. cit.*), par MM. Mylius et Fromm (*loc. cit.*) et par M. Raoult (*C. R.*, t. 76, p. 156.)

En ce qui concerne le cadmium, dans son action sur les sels d'argent et de cuivre, j'ai montré moi-même que l'existence de ces alliages n'est pas douteuse et j'en ai déterminé la formule. Pour les autres métaux, les alliages ne se montrent nettement que vers la fin de la précipitation, en sorte que, se trouvant mêlés à un excès de métal précipité, il n'est guère possible, vu leur petite quantité, d'établir leur constitution.

Dans les précipitations qui sont accompagnées d'une décomposition de l'eau ou de l'acide, si cette décomposition est à peine sensible, on peut trouver du métal précipitant à l'état d'alliage dans le dépôt; c'est le cas du cuivre et du cobalt dans leur action sur le

nitrate d'argent. Si, au contraire, l'eau ou l'acide est notablement décomposé, le métal précipitant sera rapidement oxydé, et il est peu probable que le dépôt en contienne sous forme d'alliage. Ce dernier point, d'ailleurs, dans la question qui nous occupe, n'a qu'une médiocre importance, puisque, par le seul fait de l'oxydation, ces précipitations s'écartent notablement de l'équation de Richter.

Avant de quitter cette question des alliages, je ferai observer que l'enduit noir floconneux n'est pas un caractère distinctif de ces combinaisons, ainsi que paraissent le croire certains auteurs. Avec les solutions concentrées, tout aussi bien qu'avec les solutions diluées, on constate, avec la plupart des métaux, un pareil dépôt noir au début de la précipitation. On a vu qu'en ce moment le dépôt ne renfermait pas de métal précipitant, ou du moins n'en contenait qu'à l'état de trace.

XIII. — *Conclusions.*

Un premier fait qui se dégage des expériences que j'ai exposées dans la première et la deuxième partie de ce travail, c'est l'influence exercée par la nature de l'acide d'un sel métallique sur le phénomène de la précipitation. Jusqu'ici on semblait supposer que les sels d'un même métal ne se distinguent pas les uns des autres, au point de vue de leur réduction; on lira, par exemple, dans les traités de chimie que l'étain et le fer précipitent de leurs dissolutions les sels d'argent et de cuivre. Or, nous avons vu que ces deux métaux n'agissent ni sur l'acétate d'argent, ni sur l'acétate de cuivre. Le bismuth, au contraire, réduit l'acétate d'argent, mais non pas le sulfate. L'aluminium, qui précipite complètement le sulfate d'argent, est à peu près sans action sur l'acétate; il précipite très rapidement le chlorure cuivrique, très lentement le sulfate de cuivre et, plus lentement encore, l'acétate.

L'eau paraît exercer une influence du même genre. Selon le degré de dilution que présente une liqueur saline, un métal pourra la réduire très vite, lentement, ou même être inactif. Tel se montre le plomb vis-à-vis du chlorure cuivrique; le zinc et l'aluminium, vis-à-vis de l'acétate de plomb, etc.

Mais là ne se borne pas le rôle de l'eau et de l'acide. Ainsi que l'a si bien résumé M. Berthelot dans son *Traité de mécanique chimique* (t. 2, p. 519), ils interviennent l'un et l'autre pour apporter au phénomène des précipitations métalliques de nombreuses complications.

Dans la première partie de ces recherches, consacrée à la réduction des azotates, j'ai montré que la précipitation du métal était accompagnée d'une décomposition plus ou moins avancée de l'acide azotique. Il en résulte que, pour la précipitation des azotates, la loi de Richter ne se vérifie jamais d'une façon rigoureuse et que, souvent même, on constate des écarts considérables (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 208).

Avec les genres de sels étudiés dans la deuxième partie, les acides ne sont pas altérés; mais, en revanche, il arrive avec certains métaux que l'eau est décomposée; l'hydrogène se dégage, tandis que le métal précipitant s'oxyde et forme des sels basiques. Le zinc et l'aluminium nous en ont fourni des exemples. Parfois aussi les éléments de l'eau interviennent comme pour l'étain et le bismuth, en donnant un sel acide qui reste en dissolution et un oxyde ou un sel basique qui se précipite.

Il semble que, lorsque cette action perturbatrice de l'eau ou de l'acide se trouve écartée, l'équation de Richter doive se vérifier. Mais alors, comme le dit encore M. Berthelot, il convient de tenir compte des alliages qui peuvent se former. Dans ces conditions, en effet, nous avons vu que le cadmium donne, avec les solutions d'argent et de cuivre, des combinaisons qui absorbent une bonne partie du métal précipitant. Les autres métaux ont fourni également des alliages, quoique en très petite quantité. Seul, le zinc, en agissant sur les solutions d'acétate de plomb, a précipité du plomb pur.

En résumé, sur les 90 cas différents examinés dans les deux parties de ce travail, si, aux précipitations où la loi de Richter est visiblement en défaut, on ajoute les cas où la réduction ne se fait pas et ceux où elle s'arrête dès qu'elle est commencée, on trouve qu'il en reste à peine une dizaine qui se conforment sensiblement à cette loi, et un seul où elle est absolument vérifiée.

On arrive ainsi à cette conclusion générale que, sauf des cas très rares, la précipitation des métaux ne peut se renfermer dans la formule unique définie par la loi de Richter. A peu près toujours elle est accompagnée de réactions plus ou moins complexes et l'état final doit forcément dépendre de leur nature et de leur importance. Parfois ces réactions sont négligeables et l'équation de Richter n'en est pas sensiblement altérée; parfois aussi, et le plus souvent, elles entrent pour une bonne part dans le phénomène et en modifient les résultats au point que la loi de Richter n'est même plus une formule approchée.

N° 53. — Nouveau procédé de préparation du chlorure de cyanogène ; par M. A. HELD.

Des recherches, remontant à plusieurs années déjà, entreprises sur les dérivés cyanés organiques, en faisant agir le chlorure de cyanogène CAzCl sur des composés organiques sodés, nous ont amené à préparer des quantités considérables de chlorure de cyanogène.

Pendant longtemps, la préparation de ce chlorure a été faite d'après les indications de Cahours et Cloëz, en saturant de chlore une dissolution aqueuse, refroidie à 0°, de cyanure de mercure (*Dict. de chimie*, t. 1, p. 1078).

Le rendement, peu satisfaisant en CAzCl, par suite de la formation probable d'un sel double retenant la moitié au moins du cyanogène, nous amena à une première modification consistant dans l'addition au cyanure de mercure d'une quantité correspondante de chlorure alcalin, afin d'éviter la formation possible d'un chloro-cyanure : dans ces conditions, les rendements furent sensiblement doublés et la quantité théorique de chlorure de cyanogène, presque atteinte (*Dict. de chimie*, suppl., t. 2, p. 1558). Néanmoins ce mode de préparation nous parut encore trop défectueux et surtout trop onéreux pour un usage fréquent, et cela pour les raisons suivantes :

1° Le cyanure de mercure est d'un prix relativement élevé, d'autant plus qu'en raison de son poids moléculaire, la quantité, même théorique, de chlorure de cyanogène qu'il peut fournir est minime, comparée à celle de la matière première employée ;

2° La saturation par le chlore de la solution mercurique se fait difficilement, même à basse température ;

3° La conservation de la dissolution, sauf pendant les périodes de grand froid, ne peut être assurée que pendant peu de jours seulement ;

4° Enfin, il faut, pour éviter les pertes de matière première employer un grand excès de chlore ; celui-ci ne se combine que peu à peu, et l'excès nécessaire demande à être éliminé, avant l'emploi, par le passage du chlorure de cyanogène sur une longue colonne de cuivre métallique qu'il faut remplacer souvent.

Nous avons cherché à simplifier cette préparation en nous adressant à un cyanure métallique autre que le cyanure de mercure.

Des essais ont été faits sur des solutions plus ou moins étendues de cyanure de potassium, additionnées ou non d'une quantité

d'acide chlorhydrique suffisante pour décomposer le carbonate alcalin contenu dans le cyanure.

Le produit dont nous nous sommes servi était du cyanure de potassium, contenant du cyanure de sodium tel qu'on le trouve actuellement dans le commerce.

Sa teneur en cyanure évaluée en cyanure de potassium était de 97,5 0/0 de KCy.

D'autre part, il renfermait 6,55 0/0 de carbonate alcalin évalué en carbonate de potasse.

Un premier essai a été fait sur une dissolution renfermant 1/2 molécule de cyanure dans 2 litres d'eau distillée.

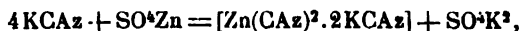
La saturation par le chlore a été à peu près aussi difficile qu'avec le cyanure de mercure : une agitation constante du liquide était nécessaire. Cependant nous avons pu constater que tout le CAz du cyanure alcalin avait passé à l'état de chlorure de cyanogène actif. Malheureusement cette dissolution ne se conserve pas longtemps : au bout de peu de jours, elle se colore et dégage, quand on la chauffe, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque.

L'addition d'une quantité correspondante de chlorure alcalin n'a pas donné de meilleur résultat.

L'addition d'acide chlorhydrique destiné à permettre au chlore d'agir sur une solution ne renfermant plus de carbonate alcalin et contenant de l'acide cyanhydrique libre, a été moins heureuse encore : les premières bulles de chlore ont produit une coloration de la dissolution qui, du jaune, a passé rapidement au brun et au noir.

Notre but n'était atteint qu'en partie, car si nous étions arrivé, en substituant au cyanure de mercure un cyanure alcalin (1), à un rendement supérieur et à une dépense moindre, nous n'avions pas encore résolu le problème de la conservation du produit pendant un temps assez long.

Nous avons alors cherché, pour donner plus de stabilité à la dissolution, à associer au cyanure alcalin un sel métallique, et notre choix s'est porté tout d'abord sur le zinc. En nous basant sur la formation d'un cyanure double de zinc et de potassium, d'après l'équation suivante :



nous avons fait une dissolution renfermant 287 grammes de sulfate

(1) On sait d'ailleurs, depuis longtemps, que le cyanure de potassium, traité par du chlore, fournit du chlorure de cyanogène.

de zinc cristallisé (1 mol.) et 260 grammes (4 mol.) de cyanure alcalin (en tenant compte bien entendu de sa richesse réelle en cyanure) dans 8 litres.

Cette dissolution, refroidie à 0°, a reçu un courant de chlore ; l'absorption se fait instantanément. Il ne se forme pas, comme avec le cyanure mercurique, d'hydrate de chlore qui ne se combine que grâce à une agitation à peu près ininterrompue. On ne constate aucun dégagement de chlore non absorbé, sauf à la fin de l'opération.

Mais, au bout de quelque temps, il se forme un trouble blanchâtre, qui augmente peu à peu d'intensité et finit par produire un abondant dépôt blanc qui n'est autre que du cyanure de zinc. Ce dépôt ne peut être attribué qu'à la transformation, sous l'influence du chlore, du cyanure alcalin en excès qui tient en dissolution le cyanure de zinc.

N'arrivant pas, en raison de la concentration du liquide, à transformer ce cyanure de zinc en chlorure de CAz, nous avons interrompu le courant de chlore et laissé déposer le précipité : le liquide surnageant, parfaitement limpide et incolore, renfermait en dissolution une quantité de CAzCl supérieure à celle que nous ont jamais fournie les solutions de cyanure mercurique.

Néanmoins, pour éviter les pertes de cyanogène sous forme de cyanure de zinc, nous avons entrepris une nouvelle série d'essais en réduisant graduellement la proportion de sulfate de zinc ajouté au cyanure alcalin. Ces essais ont été faits dans les conditions suivantes :

Une solution renfermant par litre 32^{gr},5 (1/2 mol.) de KCaz réel a été additionnée de quantités décroissantes de sulfate de zinc, de manière à réduire la proportion de ce dernier à 1/2 ou 1/4 de molécule pour 4KCAz en se rapportant à l'équation indiquée plus haut.

Ces dissolutions, soumises à froid à l'action du chlore, absorbent ce gaz avec la plus grande facilité ; au bout de quelque temps, il se forme un trouble dû à la formation de cyanure de zinc, trouble d'autant moins accentué que la proportion de sel de zinc est moindre ; mais le liquide reste toujours incolore. En continuant l'action du chlore, le cyanure de zinc se redissout à son tour, et très peu d'instant après sa dissolution complète, la liqueur se colore en jaune, grâce à l'excès de chlore. L'opération est alors terminée ; on peut même, pour éviter un excès de chlore, l'arrêter avant la complète disparition du précipité de cyanure de zinc.

Ces solutions sont fort stables ; nous en avons pu conserver pen-

dant plusieurs semaines sans altération aucune. Les essais que nous venons de relater nous ont conduit à adopter les proportions suivantes :

Cyanure de potassium (supposé pur).....	260 gr. (4 mol.)
Sulfate de zinc cristallisé.....	90 gr. ($\frac{1}{3}$ mol. environ)
Eau distillée.....	8 litres

La solution ainsi obtenue est traitée par un courant de chlore jusqu'à disparition presque complète du précipité blanc qui se forme à un moment donné ; si l'opération est arrêtée avant la redissolution complète du cyanure de zinc, elle ne renferme pas de chlore en excès. Dans le cas contraire, peu après que le trouble a disparu, la solution se colore en jaune sous l'influence de l'excès de chlore (l'addition d'une petite quantité de cyanure de potassium la débarrasserait instantanément de cet excès) ; on a donc une indication précise sur la fin de la réaction.

Cette dissolution a sur celle obtenue à l'aide du cyanure de mercure les avantages suivants :

1° Elle se prépare plus facilement en raison de l'absorption plus rapide du chlore, et se conserve plus longtemps ;

2° Elle peut être utilisée aussitôt la saturation par le chlore terminée, et comme on peut éviter un excès de ce dernier, on simplifie considérablement l'appareil de purification en supprimant la colonne de cuivre.

Enfin, elle permet d'obtenir le chlorure de cyanogène dans des conditions moins onéreuses qu'avec le cyanure de mercure, et, de plus, les solutions peuvent en renfermer une quantité double, avantage précieux pour un corps d'un maniement si désagréable. Un litre de la dissolution, préparée dans les conditions indiquées, renferme enfin un minimum de 30 grammes ($\frac{1}{2}$ mol. environ) de chlorure de cyanogène.

Cette dernière évaluation a été faite en déterminant la quantité de sodium uni à un composé organique (éther acétylacétique, par exemple) que le cyanogène du chlorure venait remplacer dans la molécule.

(École supérieure de pharmacie de l'Université de Nancy).

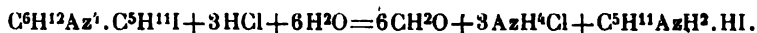
N° 54. — Sur une nouvelle méthode de préparation des amines primaires ; par M. Marcel DELÉPINE.

Dans un travail antérieur, j'ai montré que les sels d'ammonium de l'hexaméthylène-amine traités par un acide destiné à en pro-

voquer l'hydratation donnaient un mélange de sel ammoniacal et d'un sel d'amine primaire correspondant au radical introduit dans la molécule. Ainsi, l'iodamylate d'hexaméthylène-amine :



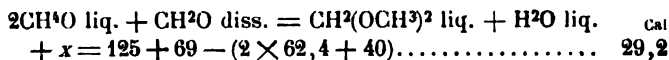
avait été détruit selon l'équation :



Cette réaction m'avait paru devoir être signalée, car les rendements en avaient été bons et les opérations faciles. Toutefois l'amyamine s'était trouvée accompagnée d'une petite quantité d'une base insoluble, d'odeur amylique, qu'on retrouvait en d'autant plus grande quantité que le contact avec l'acide chlorhydrique avait été moins prolongé (1).

J'avais indiqué comme probable la généralité de cette réaction : j'ai pu heureusement la modifier et l'appliquer non pas seulement aux amines grasses de la série saturée dont j'avais pris intentionnellement deux termes éloignés, la méthylamine et l'amyamine, mais encore à deux autres amines, l'une de la série grasse non saturée, l'allylamine, et l'autre, contenant un noyau aromatique, la benzylamine ; ces nouveaux résultats montrent donc une généralisation possible de la réaction.

Un perfectionnement suscité à la fois par l'emploi que j'en avais déjà fait dans la destruction des combinaisons méthyléniques des amines méthyliques à propos de la méthode de séparation publiée dernièrement (2) et par des résultats thermochimiques que je poursuis actuellement a été de faire la réaction en milieu, non aqueux, mais alcoolique, afin d'éviter les réactions méthylantes et surtout accélérer le départ de l'aldéhyde formique. Des recherches en cours donnent pour chaleur de formation de l'aldéhyde formique dissoute, une valeur qui sera voisine de 40-41 Calories ; d'un autre côté, MM. Berthelot et Ogier (3) ont trouvé, pour chaleur de formation du méthylal liquide, 125 Calories ; de sorte que la formation de ce corps aux dépens de l'alcool méthylique liquide (chaleur de formation : 62^{Cal},4) et de l'aldéhyde formique dissoute, se solde par un dégagement de chaleur d'environ 29 Calories :



(1) *Bull.*, 3^e série, t. 13, p. 355.

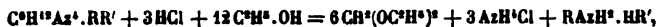
(2) *Bull.*, 3^e série, t. 15, p. 711.

(3) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, t. 92, p. 771.

Avec l'alcool ordinaire on aurait vraisemblablement un chiffre du même ordre ; en tous cas, on peut sûrement escompter une plus grande facilité dans les réactions en provoquant la transformation avec production simultanée de formal diéthylique :



L'équation de transformation vient alors :



R étant le radical alcoolique, R' le radical acide de l'éther minéral employé. On voit que l'on forme 6 molécules de formal $\text{CH}^2(\text{OC}^2\text{H}^2)_2$ et que la nouvelle équation, comparée à la première comporte un dégagement de chaleur supplémentaire égal à six fois celle de la chaleur de formation de $\text{CH}^2(\text{OC}^2\text{H}^2)_2$ à partir des composants, l'aldéhyde et l'alcool. Dans le cas où l'on emploierait l'alcool méthylique, on aurait par rapport à la première équation un dégagement de chaleur supérieur de $6 \times 29,2 = 175$ calories, en adoptant la valeur provisoire admise pour l'aldéhyde formique. C'est, on le voit, une quantité énorme.

L'expérience a justifié ces prévisions autant qu'on le pouvait désirer.

Préparation de l'iodallylate et du chlorobenzylate d'hexaméthylène-amine. — On a choisi pour cela, l'iode d'allyle et le chlorure de benzyle et opéré de la façon suivante

A une molécule d'hexaméthylène-amine pulvérisée et délayée dans trois ou quatre fois son poids de chloroforme, on ajoute un peu plus d'une molécule, soit d'iodure d'allyle fraîchement rectifié, soit de chlorure de benzyle. On élève doucement la température : lorsque l'ébullition du chloroforme commence à se produire, la réaction s'anine et s'achève rapidement, surtout avec l'iodure d'allyle ; en vingt minutes, on peut la considérer comme terminée. Par essorage à la trompe, on enlève l'excès de chloroforme, suffisant pour avoir retenu en dissolution le peu d'hexaméthylène-amine et de l'éther qui n'ont pas réagi ; un lavage au chloroforme achève leur départ et il reste dans l'entonnoir un produit absolument blanc, bien cristallisé offrant la composition théorique. Le rendement atteint très facilement 96 0/0 dans cette opération et de plus, les liqueurs-mères chloroformiques abandonnées à elles-mêmes, fournissent encore au bout de quelques jours de repos, à la température ordinaire, de nouveaux cristaux alors magnifiques, pouvant atteindre 1 à 2 centimètres de long sur 2 à 3 millimètres de côté. Le rendement total devient ainsi théorique.

Iodallylate d'hexaméthylène-amine $C^6H^{12}Az^4.C^3H^3I$. — Cristaux blancs, sensiblement inodores, de saveur amère, paraissant appartenir au système orthorhombique, se colorant vers 140° , fusibles avec décomposition et bouillonnement vers 148° , très solubles dans l'eau, assez dans l'alcool, insolubles dans l'éther et le chloroforme, précipités de leur solution aqueuse concentrée par la potasse et la soude.

Leur solution est neutre et fait la double décomposition avec les sels d'argent. Leur analyse a donné :

Substance.....	0,3354 ^{gr}
Iodure d'argent.....	0,2556

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Iode.....	41.17	41.23

L'iodallylate, comme les autres sels d'ammoniums d'hexaméthylène-amine, précipite par une foule de réactifs : iode, brome, chlorure de mercure, iodure double de bismuth et de potassium, etc.

Chlorobenzylate d'hexaméthylène-amine $C^6H^{12}Az^4.C^6H^5.CH^2Cl$. — Mêmes propriétés générales sauf une amertume plus prononcée, désagréable et le point de fusion vers 192° après commencement de coloration vers 180° .

L'analyse a donné sur un produit de premier jet lavé simplement une fois au chloroforme :

	I.	II.
Substance.....	0,3888 ^{gr}	0,3622 ^{gr}
Chlorure d'argent.....	0,2140	"
Azote.....	"	0,07455

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Chlore.....	13.63	13.32
Azote.....	20.58	21.00

Chloroplatinate de ce chlorobenzylate

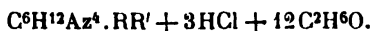


— Le chlorure de platine donne directement un précipité jaune pâle, ténu et très peu soluble dont la teneur en platine correspond à la formule ci-dessus :

Substance.....	0,3153 ^{gr}
Platine.....	0,0703

Soit 0/0 22,26 Pt trouvé, au lieu de 22,41 calculé.

Préparation des amines correspondantes. — On met dans un appareil distillatoire les quantités de sel d'ammonium, d'alcool à 95° et d'acide chlorhydrique pur des laboratoires, correspondant à peu près aux proportions théoriques :



La dissolution se fait rapidement ; on chauffe ensuite doucement jusqu'à ce que des cristaux de chlorhydrate d'ammoniaque apparaissent. Bientôt leur quantité augmente très rapidement et le liquide se sépare en deux couches, l'une, supérieure, de formal diéthylique ; l'autre, l'inférieure, est une solution hydroalcoolique saturée par le chlorhydrate d'ammoniaque qui cristallise en grande partie et contenant aussi le sel d'amine ; c'est grâce à la richesse du mélange en chlorures que le formal se sépare et vient surnager : on sait que les acétals se séparent facilement par le sel marin, le chlorure de calcium, etc. Cette phase s'accomplit avec un grand dégagement de chaleur et se continue presque d'elle-même : avec l'iodallylate elle s'accélère au point de devenir violente. Lorsque la couche supérieure paraît ne plus augmenter, on distille jusqu'à ce qu'elle disparaisse ; on peut par le chlorure de calcium séparer dans le liquide de cette distillation 65 0/0 du formal théorique à obtenir. Le résidu est une solution aqueuse de sel ammoniac et de sel d'amine : on peut, par une simple filtration à la trompe, séparer le sel ammoniac qui a cristallisé, pour rendre les opérations ultérieures plus faciles ; on obtient ainsi 50-60 0/0 de sel ammoniac théorique. Le liquide filtré est réintroduit dans l'appareil distillatoire et soumis à une nouvelle attaque avec le tiers du mélange chlorhydro-alcoolique primitivement employé ; après distillation d'un volume égal à celui qu'on vient d'introduire, on en ajoute encore autant et on redistille. A ce moment la réaction est en général terminée, ce qu'on reconnaît à ce que le distillat n'a plus l'odeur particulière du formal.

Ces attaques successives sont nécessaires, du moins dans les conditions où l'on vient d'opérer, car il est hors de doute qu'en employant un acide chlorhydrique plus concentré, voire même du gaz, on abrégait ces opérations déjà fort brèves (six heures ont suffi pour se procurer la benzylamine passant à 184°, à partir du chlorure de benzyle et de l'hexaméthylène-amine, 70 grammes de chaque) ; elles sont nécessaires, car il se produit une phase intermédiaire marquée par la formation d'un composé méthylénique de l'amine qui va prendre naissance :



et la destruction de la nouvelle base est plus longue que celle du sel d'hexaméthylène-ammonium lui-même. Dans le cas du chlorobenzylate, on peut démontrer facilement l'existence du corps intermédiaire en prenant le résidu de la première distillation ; le sel ammoniac solide en ayant été séparé, on ajoute au liquide un alcali fixe ; il se sépare une huile incolore, épaisse, presque aussi lourde que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble dans l'éther et qui, lavée à l'eau, pour soustraire l'ammoniaque et la benzylamine qu'elle peut contenir, puis traitée séparément par l'acide chlorhydrique et l'alcool, donne du formal diéthylique et du chlorhydrate de benzylamine pur, cristallisant en longues écailles blanches, brillantes, d'où la potasse concentrée sépare une huile qui se dissout sans louche par la dilution. Ce chlorhydrate sans aucune recristallisation a donné à l'analyse :

Substance.....	0,4080 ⁶⁷
Chlorure d'argent.....	0,4044

c'est-à-dire 24,51 0/0 de chlore, alors que la formule $C^7H^9Az.HCl$ en exige 24,73.

L'huile insoluble a donc les caractères d'une combinaison de benzylamine et d'aldéhyde formique.

C'est précisément une combinaison analogue que j'avais obtenue dans la préparation de l'amylamine (*loc. cit.*), et l'observation que j'avais faite de sa formation en d'autant plus grande quantité que l'attaque avait été moins longue, cadre bien avec l'interprétation que je viens de donner. Cette huile, très difficile à déshydrater, distille vers 300° en s'altérant à peine ; traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, elle donne du formal diéthylique et un chlorhydrate cristallisé dont l'amine, soluble sans louche dans l'eau, avait un volume presque égal à celui du produit primitivement employé et dont le chloroplatinate, fort bien cristallisé, a donné :

Substance.....	0,5392 ⁶⁷
Platine.....	0,1808

soit 33,53 0/0 alors que la formule du chloroplatinate d'amylamine $(C^5H^{13}Az.HCl) \cdot PtCl_4$ en contient 33,39.

Ces expériences, où la base méthylénique insoluble donne naissance à l'amine primaire pure soluble, mettent bien en évidence la nature de la phase intermédiaire dont il s'agit.

Après avoir donc détruit cette amine méthylénique comme il a été indiqué, on obtient dans le vase distillatoire une solution concentrée contenant à côté du sel ammoniac, le sel de l'amine cher-

chée ; le tout se prend en masse cristallisée par le refroidissement. On les sépare d'après leurs propriétés connues. Dans le cas de la benzylamine, la chose est aisée, puisque l'addition de soude solide sépare la base sous forme d'une huile surnageante ; celle-ci après contact avec un alcali solide distilla totalement à 184° ; à peine resta-t-il dans le ballon un demi gramme de matière. On voit par là, combien la méthode est sûre ; on a d'ailleurs fait le chloro-platinaté.

	I.	II.
Substance.....	0,4951 ^{gr}	0,2858 ^{gr}
Platine.....	0,1537	0,0904

soit en centièmes :

	Trouvé.		Calculé pour (C ⁷ H ⁹ AzHCl) ² PtCl ⁴ .
	I.	II.	
Platine.....	31.04	31.63	31.25

II est un échantillon qui fut longtemps maintenu à 110° .

De la benzylamine obtenue abandonnée à l'air, s'est carbonatée très rapidement ; le produit n'a point taché une feuille de papier.

L'allylamine a été obtenue de même dans d'excellentes conditions ; le mélange des chlorhydrates presque sec, distillé sur des morceaux de potasse a fourni dans le récipient refroidi un liquide ayant les caractères physiques de cette amine. Elle fut déshydratée par la potasse solide et transformée en chlorhydrate : celui-ci recristallisé plusieurs fois dans l'alcool absolu, forme des cristaux fondant entre $105-110^{\circ}$ (à l'étuve Wiesneg). Le produit fondu a été analysé.

Substance employée.....	0,2562 ^{gr}
Chlorure d'argent.....	0,3970

soit en centièmes :

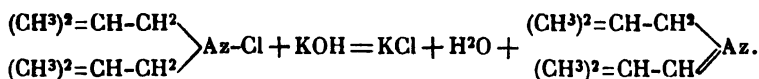
	Trouvé.	Calculé pour C ³ H ⁷ Az. HCl.
Chlore.....	37.96	38.16

Je dois ajouter que les rendements sont bons ; ainsi, 70 grammes d'hexaméthylène-amine, traités par 70 grammes de chlorure de benzyle (0,1 en excès) fournirent, après 20 minutes, 129 grammes de chlorobenzylate, soit 96,6 0/0, lesquels par l'acide chlorhydrique et l'alcool, donnèrent 45 grammes de benzylamine passant à 184° ; c'est 84 0/0 du rendement par rapport à l'hexaméthylène-amine employée et 87 0/0 par rapport au chlorobenzylate. Pour l'allylamine on obtint 6 grammes au lieu de 8 grammes, mais il est difficile sur une quantité faible de tout recueillir sans perte.

En résumé, on voit que, par les modifications nouvelles apportées, le mode de formation que j'avais antérieurement indiqué devient un mode de préparation très facile des amines primaires pures, dès l'instant où l'on peut combiner l'éther minéral correspondant à l'hexaméthylène-amine, ce qui paraît probable pour un assez grand nombre de cas. Les manipulations sont simples et n'exigent pour les cas étudiés, ni tubes scellés, ni hautes températures, ni la séparation de l'amine primaire d'avec les amines plus substituées, celles-ci ne se formant pas.

N° 55. — Diagnose des amines secondaires grasses à radicaux d'alcools mono-atomiques; par M. A. BERG.

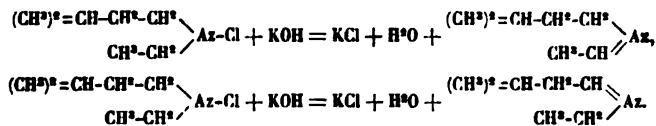
Dans un travail publié antérieurement (1), j'ai montré que, lorsqu'on traite les chloramines bisubstituées par la potasse alcoolique ou l'éthylate de sodium, il y a départ d'une molécule d'acide chlorhydrique au dépens de l'hydrogène d'un groupe CH^2 directement lié à l'azote et formation d'une base éthylidénique. C'est ainsi, par exemple, que la diisobutylchloramine donne la réaction :



L'isobutylisobutylidénamine ainsi formée se dédouble sous l'action des acides en isobutylamine (méthyl-2-amino-3-propane) et aldéhyde isobutyrique (méthyl-2-propanal-3), ce qui donne un moyen de passer de la base secondaire à la base primaire.

Cette réaction m'a paru susceptible d'être utilisée dans quelques cas pour déterminer dans une amine secondaire, de constitution inconnue, la nature des deux radicaux alcooliques qu'elle contient. De plus, il était intéressant de voir si, dans une base contenant deux radicaux alcooliques différents, l'enlèvement de l'hydrogène se ferait de préférence à l'un ou à l'autre de ces radicaux, ou à tous deux à la fois.

Pour vérifier ces faits, je me suis adressé à l'éthylisoamylamine dont le dérivé chloré peut donner les deux réactions :



(1) Étude sur les dérivés chlorés des ammoniaques composées (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 3, p. 289).

L'expérience m'a montré que ces deux réactions se produisaient, mais avec une prédominance plus ou moins marquée de la première, suivant les conditions de l'opération. En effet, le produit formé donne, après dédoublement par les acides, les quatre termes : isoamylamine (méthyl-2-amino-4-butane), éthylamine, aldéhyde valérique (méthyl-2-butanal-4) et aldéhyde acétique (éthanal).

Ethylisoamylchloramine. — Ce corps, préparé comme les autres composés analogues que j'ai décrits dans le travail cité plus haut, par l'action de l'hypochlorite de soude sur le chlorhydrate de la base, se présente sous forme d'un liquide huileux, insoluble dans l'eau, très légèrement jaunâtre, d'odeur désagréable, qui ne distille pas sans décomposition à la pression ordinaire, mais bout à 72° sous la pression réduite de 37 millimètres. Sa densité à 0° est 0,919. Il ne se solidifie pas à — 50°.

Le dosage du chlore, fait par la méthode que j'ai employée pour les autres dérivés chlorés, donne 23,88 0/0, le chiffre théorique étant 23,74.

Action de la soude alcoolique. — On ajoute peu à peu, en refroidissant, le dérivé chloré précédent à une solution dans l'alcool à 90° d'un poids de sodium un peu supérieur à celui qui est nécessaire pour enlever tout le chlore. La réaction se fait avec un grand dégagement de chaleur. On abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures et, en ajoutant de l'eau, le produit formé se sépare sous forme d'une couche huileuse que l'on lave à l'eau pour lui enlever complètement l'alcool.

Si on cherche à distiller ce liquide, on constate qu'il commence à bouillir vers 125°, température qui est celle où bout l'éthylisoamylamine, et qui doit être voisine du point d'ébullition de l'éthylisoamylidénamine et de l'isoamyléthylidénamine. Mais bientôt le liquide noircit, devient épais, semble se décomposer en même temps que la température s'élève considérablement. Ce fait me paraît devoir être attribué à la polymérisation de ces bases éthylidéniques, plus probablement de l'isoamyléthylidénamine, car on sait que cette polymérisation est d'autant plus facile que le radical aldéhydique est moins élevé dans la série.

Dédoublement par les acides. — Le produit étant destiné à être dédoublé par les acides, il convient, pour éviter cette altération, de le traiter directement, sans distillation préalable. Pour cela, on l'additionne d'eau et d'acide chlorhydrique en léger excès et on soumet le tout à la distillation. Il passe un liquide qui se sépare en

deux couches, l'une supérieure qui est de l'aldéhyde valérique, et l'autre inférieure aqueuse qui doit contenir l'aldéhyde éthylique.

La première est séparée et agitée avec du bisulfite de soude, ce qui donne un abondant dépôt de paillettes de la combinaison caractéristique de bisulfite et de valéral. D'ailleurs, à l'analyse, ce corps transformé en sulfate de soude donne 37,30 0/0 de ce sel, la théorie exigeant 37,56.

Dans la partie aqueuse, l'aldéhyde éthylique étant accompagnée d'aldéhyde valérique, je n'ai pu caractériser la première directement, mais j'ai pu le faire en transformant ces aldéhydes en acides correspondants, en les mettant à une douce chaleur en contact avec de l'oxyde d'argent. En portant ensuite le liquide à l'ébullition et filtrant, on a une solution d'acétate et de valérate d'argent que l'on acidule par l'acide sulfurique et que l'on amène à 110 centimètres cubes. De cette solution, on retire par distillation, à trois reprises différentes, chaque fois 20 centimètres cubes, en ayant soin de remplacer, après chaque distillation, les 20 centimètres cubes distillés par un égal volume d'eau. Comme l'a montré M. Duclaux, on élimine ainsi la majeure partie de l'acide le plus élevé, l'acide valérique. Le liquide restant est soumis à la méthode de distillation fractionnée de M. Duclaux, qui indique nettement la présence des acides acétique et valérianique dans les rapports d'à peu près trois parties du premier pour une partie du second.

Le liquide qui a servi à cet essai peut être de nouveau transformé en sel d'argent, d'où l'on peut, par cristallisation fractionnée, retirer de l'acétate donnant par calcination 63,67 0/0 d'argent, le chiffre théorique étant 64,67. Ce résultat un peu faible est dû à la présence d'un peu de valérianate difficile à séparer.

La solution chlorhydrique des bases qui reste lorsqu'on a chassé les aldéhydes, étant traitée par la potasse et distillée, donne un liquide aqueux contenant l'éthylamine et l'isoamylamine et une couche insoluble formée d'éthylisoamylamine, régénérée par l'action de l'alcool sur le dérivé chloré. La partie aqueuse traitée par l'oxalate d'éthyle donne une oxamide insoluble dans l'eau bouillante, cristallisant de l'alcool en longues aiguilles et dont le point de fusion situé à 136° est identique à celui de la diisoamyloxamide. La base que l'on en retire par traitement à la potasse donne un chloroplatinate qui fournit à l'analyse 33,16 0/0 de platine, le chloroplatinate d'isoamylamine en exigeant 33,35.

L'éther oxalique ne peut pas servir à la séparation de l'éthyl- et l'amylamine, car il se fait bien, en même temps que la diisoamyloxamide; une oxamide soluble dans l'eau bouillante mais qui paraît

être une oxamide mixte éthylamylique et non la diéthylloxamide. Il vaut mieux, pour faire cette séparation, sécher à basse température l'ensemble des deux bases, d'abord sur potasse, puis sur sodium, et ensuite, en chauffant légèrement vers 40° à 50°, faire dégager l'éthylamine que l'on reçoit dans l'acide chlorhydrique et que l'on transforme en chloroplatinate. En opérant ainsi, on obtient un chloroplatinate qui renferme 39,28 0/0 de platine, celui d'éthylamine contenant 38,93.

On voit que l'on peut ainsi caractériser dans les produits de l'action successive de la potasse alcoolique et des acides sur l'éthylisoamylchloramine, d'un côté l'amylamine et l'aldéhyde valérique qui y indiquent la présence du radical isoamyle, et de l'autre l'éthylamine et l'aldéhyde éthylique qui correspondent au radical éthyle.

Je ferai remarquer en terminant que la détermination d'un seul de ces quatre termes suffit pour établir, dans une base secondaire, la nature des radicaux alcooliques qu'elle contient, si on en connaît la formule brute. Ici c'est l'amylamine qui est le terme le plus facile à mettre en évidence.

(Travail fait au laboratoire de chimie industrielle de la Faculté des sciences de Marseille.)

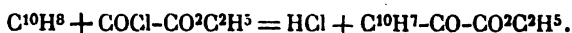
N° 56. — Action du chlorure d'éthyloxalyle sur le naphthalène et les éthers oxydes des naphthols en présence du chlorure d'aluminium; par M. L. ROUSSET.

M. Bouveault a montré que lorsqu'on fait réagir le chlorure d'éthyloxalyle sur le benzène et sur ses homologues en présence du chlorure d'aluminium, on produit des éthers d'acides α -cétoniques. Il a montré également que ces acides α -cétoniques, sous l'action de l'aniline, puis de l'acide sulfurique, donnent des aldéhydes aromatiques.

J'ai appliqué cette nouvelle méthode de synthèse à la série du naphthalène et les résultats que j'ai obtenus font l'objet de ce mémoire.

I. — Action du chlorure d'éthyloxalyle sur le naphthalène en présence du chlorure d'aluminium.

Le chlorure d'éthyloxalyle, en réagissant sur le naphthalène en présence du chlorure d'aluminium, donne les naphtylgyoxylates d'éthyle d'après la réaction suivante :



Pour opérer, on dissout une molécule de naphthalène dans le sulfure de carbone. A cette dissolution bouillante, on ajoute 133 grammes de chlorure d'aluminium, puis, peu à peu, on fait tomber une molécule du chlorure d'acide. On obtient un dégagement théorique d'acide chlorhydrique et le produit de la réaction constitue une masse solide brune très poreuse. On décompose par l'eau, puis on lave la couche sulfocarbonique successivement à l'eau pure, à l'eau chargée de carbonate de sodium et finalement à l'eau pure. On distille le sulfure de carbone et le résidu, rectifié dans le vide, bout de 200 à 210° sous 10 millimètres.

Le produit huileux ainsi obtenu est dissous dans deux fois son volume d'alcool et l'on y ajoute son poids d'acide picrique. On chauffe au bain-marie jusqu'à dissolution totale et par refroidissement, on obtient des aiguilles jaunes qui, recristallisées, fondent à 77°.

C'est le picrate de l' α -naphtylglyoxylate d'éthyle. Le dosage de l'azote dans ce composé fournit les résultats ci-dessous :

Matière.....	0 ^{gr} ,3473
Volume d'azote recueilli.....	28 ^{cc} ,5
Pression... ..	755 ^{mm} ,4
Température.....	19°

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^7.CO.CO^2C^2H^5.C^2H^5(AzO^2)^2OH.$
Az.....	9.37	9.19

En décomposant ce picrate par la quantité calculée de carbonate de sodium, on obtient l' α -naphtylglyoxylate d'éthyle bouillant à 213-215° sous 23 millimètres.

L'analyse élémentaire de ce composé conduit aux résultats suivants :

Matière.....	0 ^{gr} ,2884
Eau.....	0,1436
Acide carbonique.....	0,7806

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^7.CO.CO^2C^2H^5.$
C.....	73.82	73.69
H.....	5.53	5.26

L' α -naphtylglyoxylate d'éthyle constitue un liquide faiblement coloré dont la densité à 0° est égale à 1,19.

En saponifiant cet éther par ébullition avec une dissolution de

soude, on obtient l'acide α -naphtylglyoxylique que l'on précipite de la solution sodique par l'acide sulfurique à 25 0/0. On isole ainsi des petits grains qui, cristallisés dans le benzène, constituent des cristaux colorés en rouge brun, s'effleurissant à l'air en devenant opaques. Ils brunissent dès 95° et fondent à 100°. Après dessiccation dans le vide, ils fondent à 107-108° en se décomposant.

L'analyse élémentaire de ce composé donne :

Matière.....	0,2648 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,6987
Eau.....	0,1015

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ⁷ .CO.COOH.
C.....	71.99	72.00
H.....	4.26	4.00

MM. Claus et Feist ont déjà préparé cet acide (*Ber. t. 19, p. 3180*) en oxydant l' α -méthylnaphtylcétone par le permanganate de potassium. Cet acide fondrait, d'après ces auteurs, à 113°,5, mais l'on sait que l'acétone qu'ils ont oxydée était impure.

Cet acide, en solution dans la soude, traité par le chlorhydrate d'hydroxylamine, fournit une oxime que l'on précipite par l'acide sulfurique à 25 0/0. On obtient ainsi des flocons blancs qui cristallisent dans l'alcool à 50° en petits grains fusibles à 193-195° en se décomposant.

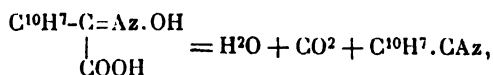
Le dosage de l'azote dans ce composé fournit les nombres ci-dessous.

Matière.....	0,3377 ^{gr}
Volume d'azote.....	20 ^{cc} , 4
Température.....	16°, 6
Pression.....	749 ^{mm} , 6

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ⁷ -C=Az.OH COOH
Az.....	6.92	6.51

Lorsqu'on distille cette oxime dans le vide, elle se décompose d'après la réaction suivante :

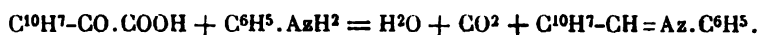


et le nitrile ainsi obtenu bout de 170 à 175° sous 10 millimètres.

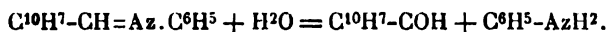
Il se solidifie et fond à 34°. Il fournit d'ailleurs un picrate cristallisé en aiguilles rouges fusibles à 97° comme l' α -naphtonitrile.

Cette expérience fixe donc la constitution des corps précédemment décrits.

Si l'on fait bouillir l'acide α -naphtylglyoxylique avec de l'aniline, on obtient une phénylimide d'après la réaction suivante :



Après enlèvement de l'excès d'aniline par une distillation dans le vide, cette phénylimide est traitée à l'ébullition par l'acide sulfurique à 25 0/0. On obtient, avec du sulfate d'aniline, l'aldéhyde α -naphtoïque suivant la réaction :



L'aldéhyde est extraite par agitation avec l'éther et elle bout à 150° sous 9 millimètres.

L'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

Matière.....	0 ^{gr} ,2725
Acide carbonique.....	0,8408
Eau.....	0,1335

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ⁷ .COH.
C.....	84.15	84.61
H.....	5.44	5.12

Cette aldéhyde, déjà préparée par MM. Bamberger et Lodter, constitue un liquide peu coloré, s'oxydant rapidement à l'air.

Elle fournit, lorsqu'on la traite par l'acide picrique en solution alcoolique, un picrate cristallisé en belles aiguilles rouges, fusibles à 94°.

Le dosage de l'azote dans ce composé conduit aux résultats ci-dessous :

Matière.....	0 ^{gr} ,358
Volume d'azote.....	32 ^{cc} ,8
Pression.....	748 ^{mm}
Température.....	19°

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ⁷ .COH.C ⁶ H ³ (AzO ²) ² OH.
Az.....	10.36	10.91

Son hydrazone a été préparée en faisant bouillir cette aldéhyde en solution alcoolique avec du sulfate d'hydrazine et de l'acétate de sodium. Elle se précipite en aiguilles jaunes qui, après cristallisation dans l'acide acétique, fondent à 152° et répondent à la formule :



comme le montre le dosage de l'azote dans ce composé :

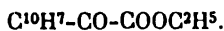
Matière.....	0 ^{gr} , 2202
Volume de l'azote.....	18 ^{cc}
Température.....	18°, 4
Pression.....	749 ^{mm} , 5

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az.....	9.29	9.08

β-Naphtylglyoxylate d'éthyle. — Cet éther est contenu dans la solution alcoolique provenant de la cristallisation du picrate d'*α*-naphtylglyoxylate d'éthyle. Pour l'extraire, on distille l'alcool au bain-marie, puis, après addition d'eau, on projette du carbonate de sodium jusqu'à ce que l'on n'observe plus d'effervescence. La solution est ensuite agitée avec de l'éther et on lave la couche surnageante successivement à la soude et à l'eau pure.

Le résidu de la distillation de l'éther bout à 212-215° sous 20 millimètres. L'analyse élémentaire de ce composé conduit à la formule



Matière.....	0 ^{gr} , 2672
Acide carbonique.....	0, 7219
Eau.....	0, 1327

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
C.....	73.68	73.69
H.....	5.52	5.26

Le *β*-naphtylglyoxylate d'éthyle constitue un liquide visqueux dont la densité à 0° est 1,18.

Cet éther, saponifié par la soude, fournit un acide huileux duquel on n'a pu dériver aucun produit cristallisé à l'état de pureté. Un traitement nouveau à l'acide picrique de l'éther éthylique ne fournit pas de meilleurs résultats.

Néanmoins, l'acide obtenu par saponification de l'éther avec la soude, traité par l'aniline, puis par l'acide sulfurique à 25 0/0 et à

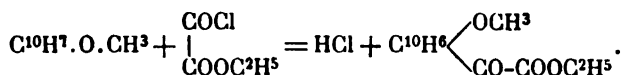
l'ébullition, donne un mélange d'aldéhydes naphthoïques bouillant à 149-153° sous 9 millimètres. L'aldéhyde α est enlevée au moyen de l'acide picrique en solution alcoolique concentrée. Dans les eaux-mères se trouve l'aldéhyde β naphthoïque que l'on retire à la manière ordinaire et qui, après plusieurs cristallisations, fond à 60° comme celle préparée par d'autres méthodes par MM. Bamberger et Schulze.

Il n'est pas nécessaire, pour préparer par cette méthode les aldéhydes naphthoïques, d'isoler successivement les deux éthers glyoxyliques. Le mélange de ces éthers bouilli avec de la soude en solution aqueuse fournit les acides glyoxyliques que l'on transforme en aldéhydes par traitement au moyen de l'aniline, puis de l'acide sulfurique à 25 0/0.

Du mélange des aldéhydes, on retire la modification α à l'aide de sa combinaison avec l'acide picrique. Il reste dans les eaux-mères alcooliques de la cristallisation du picrate la modification β que l'on purifie par cristallisation.

II. — Action du chlorure d'éthyloxalyle sur le méthyl α -naphthol.

En faisant réagir le chlorure d'éthyloxalyle sur le méthyl α -naphthol en présence du chlorure d'aluminium, on obtient un éther méthoxyxynaphtylglyoxylique d'après la réaction



On opère pour cela à la manière ordinaire et l'on obtient un produit bouillant à 239-242° sous 10 millimètres. Par refroidissement, ce liquide se solidifie et, après cristallisation dans l'alcool, on obtient un corps blanc, fusible à 70°, qui, comme on va le montrer, est le méthoxyxynaphtylglyoxylate d'éthyle 1,4.

Analyse élémentaire.

Matière.....	0,3278
Eau.....	0,1627
Acide carbonique.....	0,8418

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{array}{l} \text{OCH}^3 \\ \text{CO-COOC}^2\text{H}^5 \end{array}$
H.....	5.51	5.42
C.....	70.04	69.77

On examinera ultérieurement les eaux-mères de cristallisation.

Cet éther, en solution alcoolique, fournit, sous l'action de l'acide picrique, un picrate jaune cristallisé en belles houppes d'aiguilles qui, recristallisées, donnent de beaux cristaux jaunes fusibles à 82° et répondant à la formule



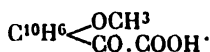
comme le montre le dosage de l'azote dans ce composé :

Matière.....	0 ^{gr} , 2336
Volume d'azote recueilli.....	19 ^{cc} , 4
Température.....	30°, 5
Pression.....	754 ^{mm} , 5

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az.....	8.88	8.62

L'éther glyoxylique précédent, saponifié par la soude, fournit un sel de sodium peu soluble dans la soude concentrée et qui, traité par l'acide sulfurique à 25 0/0, donne un acide cristallisé en petits grains jaunâtres, fusibles à 164-165° et se décomposant dès 155°. Cet acide répond à la formule :



Analyse élémentaire.

Matière.....	0 ^{gr} , 2866
Eau.....	0, 4166
Acide carbonique.....	0, 7217

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H.....	4.52	4.35
C.....	67.68	67.82

Cet acide, en solution dans l'alcool méthylique, s'éthérifie sous l'action de l'acide sulfurique. L'éther méthylique cristallise dans l'alcool et fond à 87°.

Son analyse fournit les résultats ci-dessous :

Matière.....	0 ^{gr} , 2934
Acide carbonique.....	0, 7430
Eau.....	0, 1339

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H.....	5.07	4.91
C.....	69.07	68.85

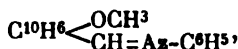
Son poids moléculaire, déterminé par la méthode cryoscopique dans le benzène, donne :

Matière.....	1 ^{er} , 1158
Poids de benzène.....	23 ^{er} , 7851
Abaissement observé.....	0°, 93

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Poids moléculaire.....	247.2	244.0

L'acide méthyloxynaphtylglyoxylique, traité par l'aniline, à l'ébullition, donne la phénylimide



bouillant vers 289° sous 10 millimètres et qui, décomposée à chaud par l'acide sulfurique à 25 0/0, fournit l'aldéhyde méthyloxynaphtoïque 1.4 bouillant à 200-201° sous 11 millimètres, et se solidifiant par refroidissement. La masse solide, après avoir été broyée avec de la ligroïne légère, constitue une poudre blanche fusible à 34°, qu'il n'a pas été possible de faire cristalliser dans un dissolvant et qui s'oxyde rapidement à l'air.

Analyse.

Matière.....	0,267 ^{gr}
Eau.....	0,1357
Acide carbonique.....	0,7517

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{cases} \text{OCH}^3 \\ \text{COH} \end{cases}$
H.....	5.65	5.38
C.....	76.78	77.42

Son hydrazone, après cristallisation dans le benzène, forme de belles aiguilles jaunes, fusibles à 185°. Le dosage de l'azote dans ce composé conduit aux résultats ci-dessous :

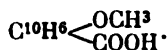
Matière.....	0 ^{er} 2875
Température.....	25°
Pression.....	747 ^{mm}
Volume d'azote recueilli.....	20 ^{cc} , 3

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé
Az.....	7.73	7.60

Cette aldéhyde, oxydée par le permanganate de potassium en solution alcaline, fournit l'acide méthyloxynaphtoïque 1.4 préparé par Gattermann (*Ann. de Liebig*, t. 264, p. 61), et qui constitue, après cristallisation dans l'alcool, de belles aiguilles blanches, fusibles à 230°.

L'analyse de cet acide conduit à la formule

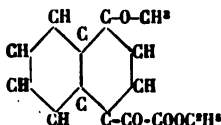


Matière.....	0,2978
Eau.....	0,1399
Acide carbonique.....	0,7740

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H.....	5.22	4.95
C.....	70.88	71.28

Ce résultat montre que l'éther glyoxylique duquel on a dérivé les composés précédents, répond à la formule :



Les composés décrits sont bien substitués en 1.4.

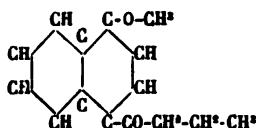
Les eaux-mères alcooliques qui ont servi à faire cristalliser le méthyloxynaphtylglyoxylate d'éthyle 1.4 sont concentrées de façon à distiller la moitié de l'alcool, puis le résidu est traité par l'acide picrique en excès. On obtient ainsi par refroidissement un picrate cristallisé en belles aiguilles jaunes, qui après plusieurs cristallisations fondent à 144° en se décomposant.

Comme nous le verrons par la suite, ce picrate est identique à celui que l'on obtient à l'aide de l'éther glyoxylique du méthyl β -naphtol. C'est qu'en effet l' α -naphtol ayant servi à préparer l'éther méthylique était impur.

Ce résultat est une nouvelle preuve en faveur de l'emploi de l'acide picrique pour séparer ces dérivés du naphthalène.

Précédemment (*Bull. Soc. Chim.*, t. 15, p. 633), en faisant réagir le chlorure de butyryle sur le méthyl α -naphtol, j'ai préparé trois acétones parmi lesquelles une fusible à 49-50°. Cette acétone oxydée

par le permanganate conduit encore à l'acide méthyloxynaphtoïque 1.4 fusible à 230°. Elle répond donc à la formule



III. — Action du chlorure d'éthylloxalyle sur le méthyl β -naphtol.

Le chlorure d'éthylloxalyle, en réagissant sur le méthyl β -naphtol en présence du chlorure d'aluminium, donne le méthyloxynaphtyl-glyoxylate d'éthyle 2.1.

En opérant comme précédemment, on obtient cet éther sous forme d'un liquide très visqueux, bouillant à 235-238° sous 10 millimètres. Ce composé est dissous dans 3 fois son volume d'alcool, puis on ajoute son poids d'acide picrique en solution alcoolique concentrée et chaude. Immédiatement il se produit un picrate cristallisé, peu soluble dans l'alcool, même à chaud, plus soluble dans le benzène bouillant.

Ce picrate constitue de belles aiguilles jaunes, fusibles à 146° en se décomposant et répondant à la formule :



comme le montre le dosage de l'azote dans ce composé :

Matière.....	0 ^{gr} , 2259
Volume d'azote.....	17 ^{cc} , 7
Température.....	29°, 5
Pression.....	750 ^{mm} , 2

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az.....	8.41	8.62

Les eaux-mères abandonnent toujours ce même picrate. Il en résulte que, dans cette opération, il ne se fait qu'un seul corps.

Ce picrate, décomposé par le carbonate de sodium en solution aqueuse, fournit l'éther glyoxylique bouillant à 235-237° sous 10 millimètres et qui cristallise par refroidissement. En dissolvant ce corps dans l'alcool on obtient de belles houppes d'aiguilles blanches, fusibles à 75° et répondant à la formule :



comme le prouve l'analyse suivante :

Matière.....	0,2702 ^{gr}
Eau.....	0,1406
Acide carbonique.....	0,6887

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H.....	5.78	5.43
C.....	69.51	69.77

En saponifiant cet éther par la soude en solution aqueuse et à l'ébullition, on obtient le sel de sodium de l'acide glyoxylique qui, au contraire du précédent, est très soluble dans l'eau.

L'acide, précipité par l'acide sulfurique à 25 0/0, constitue des grains cristallins, jaunes, fusibles à 151° et que l'on n'a pu avoir mieux cristallisés. Cet acide, même après avoir été séché dans le vide sur l'acide sulfurique, contient de l'eau et ce fait est en accord avec les observations de M. Bouveault qui a obtenu un certain nombre de ces acides avec 1 molécule d'eau de cristallisation.

Cet acide, traité par l'aniline à l'ébullition, fournit une phénylimide bouillant à 262-265° sous 10 millimètres et que l'on décompose par l'acide sulfurique à 25 0/0. On obtient ainsi l'aldéhyde méthylxynaphtoïque 2.1 qui cristallise par refroidissement. Son analyse donne les résultats ci-dessous :

Matière.....	0,2690 ^{gr}
Acide carbonique.....	0,7634
Eau....	0,1411

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie. pour C ¹⁰ H ⁸ <math>\begin{matrix} \text{OCH}^3 \\ \text{COH} \end{matrix}>
C.....	77.40	77.42
H.....	5.83	5.38

Cette aldéhyde cristallise dans l'éther en belles lamelles hexagonales, dans l'alcool en longues aiguilles, et ces deux formes cristallines fondent à 84°; elle bout à 200-201° sous 11 millimètres.

L'hydrazone de cette aldéhyde constitue des aiguilles brillantes, fusibles à 265°, très peu solubles dans les dissolvants ordinaires, même à chaud, et répondant à la formule



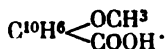
comme le montre le dosage de l'azote dans ce composé :

Matière.....	0 ^{gr} , 2785
Volume d'azote.....	19 ^{cc} , 1
Température.....	24°, 2
Pression.....	750 ^{mm} , 5

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az.....	7.58	7.60

L'aldéhyde méthylloxynaphtoïque, soumise à l'oxydation par le permanganate de potassium en solution alcaline, conduit à un acide fusible à 176° et répondant à la formule



Analyse.

Matière.....	0 ^{gr} , 2983
Acide carbonique.....	0, 7757
Eau.....	0, 1397

soit en centièmes :

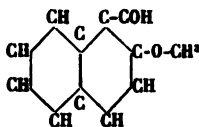
	Trouvé.	Calculé.
C.....	70.92	71.28
H.....	5.20	4.95

Comme cet acide n'a pas le point de fusion des acides méthylloxynaphtoïques jusqu'ici connus, j'ai cherché à préparer son anilide pensant l'identifier avec l'anilide préparée par Leuckart (*Journ. f. prakt. Ch.*, 2^e série, t. 41, p. 301) par l'action de l'isocyanate de phényle sur le méthyl β -naphtol en présence du chlorure d'aluminium. Je n'ai réussi qu'à isoler du méthyl β -naphtol et cette expérience, d'après la règle de M. Cazeneuve, conduit à considérer cet acide comme un dérivé disubstitué ortho du naphtalène, puisque la position para n'est pas libre.

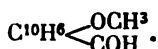
Deux positions ortho étant ici possibles, j'ai employé le moyen suivant pour établir la constitution des produits précédemment décrits.

M. Kauffmann (*Ber.*, t. 15, p. 804) en faisant réagir le chloroforme et la soude sur le β -naphtol, a préparé l'aldéhyde oxynaphtoïque 2.1. En effet cette aldéhyde conduisant, par l'action de l'anhydride acétique, à une coumarine, les groupements OH et COH sont en ortho. D'autre part, Rabbe, en étudiant (*Ber.* t. 22, p. 892) l'acide provenant de l'oxydation de cette aldéhyde, a démontré que le groupement COOH occupe la position 1.

En méthylant l'aldéhyde de Kauffmann par l'iodure de méthyle en solution alcoolique alcaline et en vase clos à 120°, on obtient une aldéhyde méthyloxynaphtoïque de constitution :



identique à celle préparée au moyen du chlorure d'éthylalxyle. En effet, l'analyse de cette aldéhyde conduit à la formule



Matière.....	0,2587 ^{gr}
Eau.....	0,1352
Acide carbonique.....	0,7304

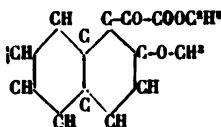
soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
H.....	5.81	5.88
C.....	77.00	77.42

Cette aldéhyde, cristallisée dans l'éther, constitue des lamelles hexagonales, tandis que, par cristallisation dans l'alcool, on obtient de longues aiguilles. Les deux formes cristallines fondent à 84°.

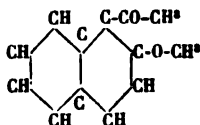
M. Kauffmann indique comme point de fusion de son aldéhyde 76°, mais par plusieurs cristallisations, j'ai obtenu de beaux prismes fusibles à 81°.

Ce qui précède établit donc nettement que l'éther glyoxylique ainsi préparé répond à la formule :



On en déduit facilement celle de ses dérivés.

Ceci nous permet également d'assigner à l'acétone préparée par l'action du chlorure d'acétyle sur le méthyl β -naphthol en présence du chlorure d'aluminium et déjà décrite (*Bull. Soc. Chim.*, t. 15, p. 633) la formule de constitution :



(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Barbier, à la Faculté des sciences de Lyon.)

N° 57. — Sur les acétones dérivées du naphthalène ;
par M. L. ROUSSET.

Dans un précédent mémoire (*Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 58), j'ai fait connaître un certain nombre d'acétones obtenues en partant du naphthalène et en employant la méthode de synthèse de MM. Friedel et Crafts.

Ayant eu l'occasion de préparer à nouveau ces corps, je me suis préoccupé de les obtenir dans un grand état de pureté. Je me propose, dans ce mémoire, de modifier quelques constantes précédemment données.

β-Méthyl-naphtylcétone. — En abandonnant à l'évaporation lente une solution saturée à froid de cette acétone dans l'alcool méthylique, on obtient de beaux grains blancs, fusibles à 53°. Ce point de fusion a déjà été indiqué par M. Hollemann (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 40, p. 211).

β-Ethyl-naphtylcétone. — En opérant de même sur cette acétone, on obtient également des grains blancs, fusibles à 60°.

β-Propyl-naphtylcétone. — Dans la ligroïne légère, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, on obtient cette acétone sous forme de prismes très aplatis, à base parallélogramme. Elle fond alors à 52°.

Son hydrazone constitue des aiguilles jaune d'or, fusibles à 130° et répondant à la formule



comme le montre le dosage de l'azote dans ce composé

Matière.....	0 ^{gr} , 2293
Pression.....	751 ^{mm} , 7
Température.....	23°
Volume d'azote recueilli.....	15 ^{cc} , 4

soit en centièmes :

	Trouvé.	Théorie.
Az.....	7.48	7.14

β-Isobutyl-naphtylcétone. — J'ai décrit cette acétone comme étant un corps liquide, bouillant à 182-184° sous 9 millimètres. Cette acétone se solidifie et, par plusieurs cristallisations dans la ligroïne, on obtient de belles lamelles transparentes, fusibles à 36°.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Barbier,
à la Faculté des sciences de Lyon.)

N° 58. — Constitution des combinaisons de l'antipyrine avec les phénols; par M. G. PATEIN.

Dans la série des notes que j'ai publiées, seul ou en collaboration avec M. Dufau, sur les combinaisons de l'*antipyrine* avec les *phénols* à fonction simple ou à fonction mixte, j'ai montré la nature de ces combinaisons dans lesquelles l'antipyrine et le phénol ont conservé leurs propriétés sans subir de modifications; l'union ne se fait donc pas par l'intermédiaire des carbones, mais par un des atomes d'azote trivalents devenu pentavalent. Mais sur lequel des deux atomes d'azote se fait la fixation du phénol? J'avais admis théoriquement, ainsi que Béhal l'a fait pour le chloral, que le phénol se fixait sur l'azote 2 qui est le plus électro-positif comme étant uni à un groupe méthyle et plus éloigné du groupe cétonique. Pour démontrer le fait expérimentalement, j'ai cherché comment se comporte vis-à-vis des phénols la *monométhylphénylpyrazolone* dans laquelle l'azote 1 est identique à celui de l'antipyrine, tandis que l'azote 2 a des liaisons différentes dans les deux corps.

I. *β-Naphtol et monométhylphénylpyrazolone*. — On a dissous dans l'alcool 1^{er},44 de *naphtol* et 1^{er},74 de *monométhylphénylpyrazolone*, ce qui correspond à une molécule de chacun des deux corps, et la solution a été abandonnée à l'évaporation spontanée, ce qui a donné une masse sirupeuse contenant des cristaux qui ont été isolés par lavages à l'éther. L'examen de ces cristaux, dont le point de fusion était 128-130°, a montré qu'ils n'étaient autre chose que de la *monométhylphénylpyrazolone*; et comme leur poids dépassait la moitié de celui de la *pyrazolone* employée, il faut conclure que les deux corps ne se combinent pas molécule à molécule. En doublant la proportion du *naphtol*, on augmente la solubilité de la *pyrazolone* dans l'éther jusqu'à rendre toute séparation impossible par ce liquide, mais la cristallisation fractionnée ne donne que des mélanges en proportions variables de *β-naphtol* et de *monométhylphénylpyrazolone*: il ne se fait pas de combinaison des deux corps.

II. *Résorcine et monométhylphénylpyrazolone*. — On a mis de la *monométhylphénylpyrazolone* dans un tube à essai avec très peu d'eau et on a ajouté de la *résorcine* jusqu'à dissolution parfaite de la *pyrazolone*; il a fallu pour cela un poids de *résorcine* correspondant à plus de quatre molécules; si on ajoute alors de l'eau, le liquide se trouble et devient laiteux, mais le trouble disparaît si on ajoute une plus grande quantité d'eau en chauffant légèrement. La solution ainsi obtenue est laissée au repos pendant

plusieurs jours : il s'y forme alors de beaux cristaux qui, séparés et lavés à l'éther, ont été reconnus pour de la *monométhylphénylpyrazolone* pure. Malgré l'excès de résorcine, il se sépare donc de la pyrazolone libre, c'est-à-dire qu'il n'y a pas combinaison. Si l'excès de résorcine est encore plus grand, l'addition d'eau ne produit de précipité à aucun moment et il ne se sépare plus de cristaux : la résorcine n'agit donc que comme dissolvant.

III. — *Hydroquinone et monométhylphénylpyrazolone*. — L'*hydroquinone* se comporte comme la résorcine; on a mis dans un tube à essai 1 gramme de pyrazolone, 4 grammes d'*hydroquinone* et de l'eau; à l'ébullition on a obtenu une solution limpide, mais, par refroidissement, il s'est précipité un mélange de cristaux duquel l'éther a permis d'isoler de la monométhylphénylpyrazolone. Si l'excès d'*hydroquinone* est moins considérable, on n'arrive pas à disjoindre la pyrazolone dans l'eau : l'*hydroquinone* n'agit donc que comme dissolvant.

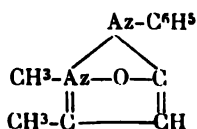
IV. *Acide salicylique et monométhylphénylpyrazolone*. — On a fait dissoudre dans l'alcool 1^{er},75 de *pyrazolone* et 1^{er},40 d'*acide salicylique*, ce qui correspond à une molécule de chacun des deux corps, et, par évaporation spontanée, on a obtenu une cristallisation fractionnée. Les différentes portions cristallines étaient des mélanges en proportion variable de pyrazolone et d'*acide salicylique*. Au moyen de l'éther on a pu isoler 0^{er},80 de monométhylpyrazolone pure. En doublant la proportion d'*acide salicylique*, on augmente la solubilité de la pyrazolone dans l'éther, mais on peut encore, à l'aide de ce liquide, isoler de la pyrazolone libre. L'*acide salicylique* ne se combine donc pas non plus à la monométhylphénylpyrazolone; il n'a qu'une action dissolvante.

Il nous est donc permis de conclure que :

1° La monométhylphénylpyrazolone ne se combine pas aux phénols à fonction simple et à fonction mixte;

2° Des deux atomes d'azote de l'antipyrine l'azote 1 n'étant modifié en rien dans la monométhylphénylpyrazolone, c'est par l'azote 2 que l'antipyrine s'unit aux phénols;

3° L'existence des combinaisons de l'antipyrine avec les phénols est inconciliable avec une supposition de E. Van Meyer (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 177), d'après laquelle l'antipyrine pourrait être considérée comme une sorte de bétaine ayant la constitution suivante :



L'azote 2 lié au groupe méthyle, ne possédant pas ses deux valeurs supplémentaires libres, ne peut pas s'unir aux phénols.

N° 59. — Sur un nouveau dérivé, le phénylisindazol, obtenu par l'action de l'aldéhyde salicylique, sur la phénylhydrazine, par M. H. CAUSSE.

Le produit de la réaction de l'aldéhyde salicylique sur la phénylhydrazine, a été jusqu'ici présenté comme une hydrazone, avec un point de fusion de 142° (1). Le corps que nous avons obtenu fond à la même température, mais sa composition et sa constitution en font une substance spéciale appartenant au groupe de l'isindazol.

Préparation. — Dans 150 centimètres cubes d'alcool on dissout 30 grammes de phénylhydrazine, préalablement débarrassée par cristallisation de la partie huileuse, on ajoute 10 grammes d'anhydride acétique; la température s'élève, on refroidit dans un courant d'eau, puis on verse une solution de 30 grammes d'aldéhyde salicylique dans environ 100 centimètres cubes d'alcool. Le mélange des deux solutions détermine une nouvelle élévation de température, on laisse les choses en cet état, durant quelques minutes, pour permettre à la réaction de s'amorcer, ensuite le vase est plongé dans un bain d'eau à 8 ou 10°. Il se sépare d'abord lentement des cristaux, mais bientôt ils envahissent la totalité du liquide, on jette le tout sur une toile, on essore; les cristaux presque secs sont alors déposés sur un lit de papier filtre et soumis à une pression énergique, renouvelée jusqu'à ce que le papier ne soit plus taché; cette opération est nécessaire afin d'enlever les dernières portions d'aldéhyde et de phénylhydrazine non combinées, retenues par la substance. On obtient ainsi un gâteau, qui est concassé, pulvérisé, et porté à l'étuve; lorsque l'odeur d'aldéhyde salicylique a disparu, on le fait cristalliser dans l'alcool.

A cet effet, on introduit dans un ballon environ 150 à 200 centimètres cubes d'alcool, on chauffe à l'ébullition sur un bain-marie bouillant; ce point atteint, le vase est retiré et l'alcool est saturé de cristaux. De temps à autre, on réchauffe le ballon et quand l'alcool reste trouble, indice que la saturation est atteinte, on filtre; par refroidissement il se dépose une abondante cristallisation formée d'aiguilles ayant l'aspect prismatique.

Dans le ballon reste une partie de la substance beaucoup moins soluble et hydratée, on la dissout dans l'alcool bouillant; après fil-

(1) *D. ch. G.*, 1884.

tration et refroidissement, celui-ci abandonne des cristaux plus volumineux que les précédents, mais teintés en vert.

Propriétés. — Le phénylisindazol pur et sec, se présente en aiguilles incolores stables, au contact de l'air et surtout de la lumière il se colore en vert; il fond sans décomposition à la température de 142° et donne à l'analyse des nombres s'accordant avec la formule $C^{13}H^{10}Az^2$.

	Trouvé.			Calculé pour $C^{13}H^{10}Az^2$.
	I.	II.	III.	
C.....	80.2	"	80.3	80.4
Az.....	14.7	14.6	14.2	14.4

La détermination cryoscopique, faite avec une solution acétique au $1/100^{\circ}$, a donné pour A les valeurs suivantes : $A = 20, 21, 20,5$; ce qui conduit pour le poids moléculaire au nombre 194, en accord avec la formule ci-dessus.

L'hydrazone de formule $C^{13}H^{12}Az^2O$ exigerait $C = 73, Az = 13,2$ et pour poids moléculaire 212.

Le phénylisindazol est insoluble dans l'eau, peu soluble à froid dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine et la ligroïne, à chaud la dissolution est plus aisée.

Les alcalis caustiques et carbonatés sont sans action à froid; à l'ébullition, il se dissout péniblement, une partie est décomposée une autre se sépare pendant le refroidissement. Le perchlorure de fer ne donne aucune coloration, et la liqueur de Fehling n'est pas réduite.

Chauffé en tube scellé à 100° avec de l'anhydride acétique dans le rapport de deux molécules d'anhydride pour une de phénylisindazol, on obtient un liquide brun qui, traité par la soude étendue, régénère le corps primitif; l'anhydride benzoïque donne le même résultat.

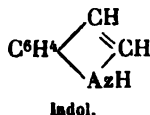
Les iodures des radicaux alcooliques, sont également sans action, avec l'iodure d'éthyle, réagissant en tube scellé d'abord à 100° pendant trois heures, puis au bain de chlorure de calcium, durant deux heures, on obtient un liquide brun d'où l'on extrait la substance primitive en majeure partie inaltérée.

Il en est de même de l'azotite de sodium qui n'engendre pas en solution acétique de dérivé nitrosé.

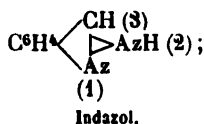
Ces résultats indiquent que dans la molécule non seulement la fonction phénolique a disparu, mais aussi qu'il n'existe pas de groupe imidogène (AzH).

Constitution. — M. Fischer a donné le nom d'indazols (1) aux composés dérivant de l'acide ortho-hydrazine-cinnamique, contenant deux atomes d'azote. Par des réactions, qui rappellent le passage du groupe cinnamique à celui de l'indol, l'acide précédent perd une partie de son carbone et laisse une substance dont la constitution a été assimilée à celle de l'indol.

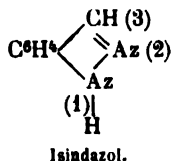
En effet, celui-ci ayant pour formule :



l'indazol en dérive par la substitution de 1 atome d'azote à 1 atome de carbone, dans le chaînon latéral :

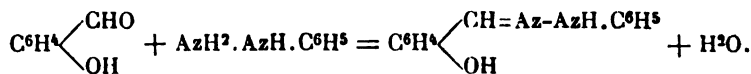


ce schéma comporte un second isomère primitivement appelé quinazol, et qui a reçu le nom définitif, d'isindazol, avec la formule suivante :



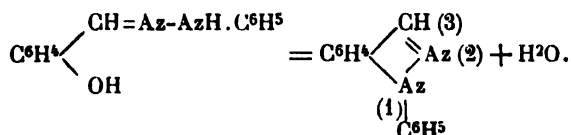
Les deux isomères contiennent un groupe imidogène AzH et diffèrent en ce que l'atome d'azote (2) est dans le premier relié au carbone (3) par une seule valence, tandis qu'elle est double dans l'isomère. On connaît les dérivés éthylés, méthylés, de l'isindazol, substitués dans AzH, mais jusqu'ici aucun dérivé phénylé n'a été préparé.

Ceci étant posé il est facile de mettre en équation la réaction donnant naissance au phénylisindazol; dans une première phase on aurait :



(1) *Liebig's Annalen*, t. 227, p. 227.

Dans la seconde la fonction phénolique entrant en jeu engendrerait le phénylisindazol.



Le composé décrit devient, en adoptant la nomenclature acceptée, le (Iz — 1) phénylisindazol.

Cette formule est en relation non seulement avec les données analytiques, mais également avec ce fait que le chaînon latéral ne contient pas d'hydrogène imidogène, ou encore un groupe AzH.

L'aldéhyde para-oxy-benzoïque placée dans les mêmes conditions ne donne aucune réaction, mais en opérant en solution aqueuse on obtient une substance cristallisée fusible à 179°, dont nous présenterons prochainement la composition et l'étude détaillée.

N° 60. — Sur la composition chimique et la valeur agricole des scories de déphosphoration; par M. G. PATUREL.

Les scories de déphosphoration forment aujourd'hui l'un des engrais les plus estimés, particulièrement en Bretagne, où les terres, d'origine granitique, bénéficient de la façon la plus heureuse de l'acide phosphorique et de la chaux que ces produits contiennent. Mais si l'efficacité des scories est admise sans contestation, leur constitution chimique est encore très discutée, malgré les nombreuses recherches effectuées sur ce sujet. En Allemagne, Otto et Hilgenstock avaient annoncé en 1886 qu'ils avaient trouvé à l'intérieur des pains de scories, de petits cristaux formés, d'après leurs analyses, d'une molécule d'acide phosphorique combinée à quatre molécules de chaux. Ils affirmaient, en outre, que la masse des scories répondait à cette composition et pouvait être considérée comme formée d'un mélange de ce tétraphosphate de chaux, de silicate de chaux et de chaux libre, avec des oxydes métalliques non combinés d'alumine, de fer, de manganèse et de magnésie.

Cette opinion de l'existence dans les scories d'un corps nouveau ne fut pas acceptée sans discussion; d'autres chimistes, MM. Hanneuse et Souris, MM. Müntz et Girard, indiquèrent une composition toute différente, d'après laquelle l'acide phosphorique des scories se trouvait à l'état, en partie de phosphate tricalcique, en partie de phosphate de fer.

Nos recherches sur ce sujet portèrent sur des types de scories provenant des importantes usines suivantes : Forges du Creusot, aciéries de Longwy, aciéries du Nord, à Valenciennes, forges d'Hennebont. Ces quatre usines produisent ensemble annuellement plus de 100,000 tonnes de scories. La richesse de ces échantillons en acide phosphorique variait de 14 à 19 0/0, et en outre, les quantités de chaux étaient exactement d'ordre inverse de celles de silice et d'acide phosphorique.

D'après la composition des scories, il nous a été facile de calculer la teneur de chacune en chaux libre, en défalquant dans la chaux totale, les quantités combinées à l'acide phosphorique et à la silice, dans l'hypothèse émise par les auteurs allemands. D'autre part, nous avons déterminé d'une façon directe la richesse en chaux libre, par l'action dissolvante du sel ammoniac, qui entraîne cette chaux à l'état de chlorure soluble, sans décomposer le phosphate ni le silicate. C'est le procédé, breveté en 1881, par M. Solvay, pour l'enrichissement des phosphates à gangue calcaire. Les nombres obtenus dans ces expériences sont sensiblement identiques à ceux déduits du calcul précédent et cette concordance donne une confirmation à l'idée de l'existence dans les scories du tétraphosphate et du silicate de chaux.

Les scories de déphosphoration ont une valeur culturale variable suivant les usines dont elles proviennent. P. Wagner a trouvé que cette valeur des scories était en rapport avec la facilité de leur dissolution dans le citrate d'ammoniaque acide. En répétant ces essais, nous avons constaté que la solubilité de l'acide phosphorique était variable suivant le mode opératoire, et surtout d'après les quantités de chaux libre préexistant dans la scorie. Comme nous l'avions montré antérieurement, le citrate de chaux formé exerce en effet un obstacle considérable à la dissolution de l'acide phosphorique ; il en résulte que les scories les plus riches en chaux libre sont aussi les moins solubles au citrate acide. Il ne nous paraît pas que ce réactif puisse être employé avantageusement à la fixation de la valeur fertilisante des scories.

L'action du citrate d'ammoniaque alcalin normal (formule de Joulie) nous a donné des résultats intéressants. Contrairement à l'opinion admise, la presque totalité de l'acide phosphorique des scories peut être solubilisée par ce réactif ; il suffit, pour y réussir, de pousser à l'extrême la pulvérisation de la matière, et de produire une agitation prolongée du mélange. Ce résultat est d'accord avec l'efficacité reconnue des scories ; il fournit de plus une nouvelle confirmation du fait que les scories ne contiennent pas de

phosphate tricalcique. En effet, des phosphates naturels de provenances diverses ayant été placés dans des conditions identiques aux précédentes n'ont pas cédé au nitrate alcalin une trace de leur acide phosphorique. L'action du citrate d'ammoniaque alcalin permettra dans la suite de constater si, comme cela se pratique souvent, les scories ont été fraudées par l'addition de phosphates de chaux naturels.

Les scories exercent une action des plus intenses sur la nitrification de la matière azotée que contient une terre de landes à réaction acide. Les quantités d'azote nitrifiées croissent avec celles de scories incorporées au sol. Ce résultat montre que, dans les terrains acides, il est utile d'introduire des doses considérables de scories pour y déterminer une nitrification abondante. Or, la scorie agissant dans ce cas par la chaux libre qu'elle contient, il en résulte que, à teneur égale en acide phosphorique, les scories les plus efficaces seront les plus riches en chaux libre. La détermination de cet élément dans les scories est donc des plus importantes pour leur emploi agricole.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Un étalon photométrique à l'acétylène; J. VIOLE (*C. R.*, t. 122, p. 791). — L'acétylène, qu'on obtient maintenant facilement au moyen du carbure de calcium, peut servir utilement d'étalon secondaire en photométrie.

Si on le brûle sous une pression un peu forte et dans un bec qui l'étale en une large lame mince, on obtient une flamme parfaitement fixe, très éclairante, d'une blancheur remarquable et d'un éclat sensiblement uniforme sur une assez grande surface.

En plaçant devant la flamme un écran percé d'une ouverture de grandeur déterminée (que l'on peut d'ailleurs faire varier suivant les besoins), on obtient une source convenant très bien pour les mesures photométriques usuelles.

La lampe a été construite par M. Carpentier. L'acétylène arrive par un petit orifice conique, entraîne avec lui l'air nécessaire, puis il pénètre par un trou étroit dans un tube où se fait le mélange et qui se termine par un bec papillon en stéatite semblable à ceux du gaz d'éclairage.

On peut employer, soit la flamme entière, soit une portion seulement nettement limitée. Dans le modèle établi, la flamme est enfermée dans une sorte de boîte dont l'une des faces porte un diaphragme à iris, permettant de prendre immédiatement sur la lampe le nombre de bougies dont on a besoin, tandis que l'autre face peut recevoir des ouvertures calibrées à l'avance.

La flamme entière correspond à plus de 100 bougies, sous une pression de 0^m,30 d'eau. La dépense d'acétylène étant alors de 58 litres à l'heure, on voit que le pouvoir éclairant de l'acétylène est supérieur à vingt fois celui du gaz de houille brûlé dans un bec Bengel (donnant 1 carcel = 9,6 bougies pour 105^{lit}), et encore au moins six fois celui du même gaz de houille dans un bec Auer (donnant 1 carcel pour 30^{lit}).

Le spectrophotomètre montre d'ailleurs que dans toute l'étendue du spectre, depuis C jusqu'à F, la lumière de l'acétylène diffère peu de celle du platine en fusion, qui sert de définition à l'unité absolue et à laquelle se rattache, comme l'on sait, la bougie, définie le 1/20^e de l'unité absolue.

P. ADAM.

Action de l'acide carbonique des eaux sur le fer ; PETIT (C. R., t. 123, p. 1278). — On sait que les tuyaux et réservoirs en fer sont attaqués par certaines eaux.

La cause d'attaque la plus importante se trouve dans l'action de l'acide carbonique en solution dans les eaux. En introduisant du fer porphyrisé dans de l'eau saturée d'acide carbonique, on peut dissoudre jusqu'à 500 milligrammes de fer par litre, avec dégagement d'hydrogène en quantité équivalente au fer dissous.

Pour étudier, en outre, l'influence des sels, M. Petit dispose un poids connu de fer porphyrisé dans des ballons complètement pleins, avec tube de dégagement sur le mercure.

Une première série reçoit diverses solutions salines ; une seconde, les mêmes solutions additionnées d'une même quantité d'acide carbonique dissous. Les solutions salines contenaient respectivement par litre :

CaCl ²	gr 0,105
NaCl.....	0,110
K ² SO ⁴	0,091
(AzO ³) ² Ca.....	0,092

Les résultats obtenus, après onze jours, rapportés à 100 de fer introduit, sont les suivants :

	Sans CO ² .	Avec CO ² .	
	Fer oxydé.	Fer dissous.	Fer oxydé.
Eau distillée.....	3.3 %	9.7 %	3.2 %
NaCl.....	7.7	9.7	7.8
K ² SO ⁴	7.5	14.8	7.7
(AzO ³) ² Ca.....	4.2	3.7	4.4
CaCl ²	6.2	6.3	6.4

Chaque sel a donc une action particulière, restant la même avec addition d'acide carbonique. La plus énergique est celle de NaCl.

Pour avoir la valeur vraie de ces actions, il faut en déduire celle qui est fournie par l'eau distillée et qui est due simplement à l'oxygène dissous. On constate alors que l'action de l'acide carbonique est prédominante et qu'elle produit seule une dissolution du fer, importante surtout en présence d'un sulfate alcalin. Dans ce cas, le résidu contient du sulfure de fer.

Lorsque l'eau est calcaire, le fer en se dissolvant à la faveur de l'acide carbonique détermine la précipitation de carbonate de chaux; ce fait donne l'explication du mécanisme de l'épuration des eaux et des sirops de sucrerie par la limaille de fer.

Reproduction artificielle de la northupite, de la geglussite et de la pirssonite; A. de SCHULTEN. (*C. R.*, t. 113, p. 1023). — La pirssonite est un minéral rare, récemment découvert parmi des cristaux de geglussite du lac Borax en Californie. Il cristallise dans le système orthorhombique. Sa composition correspond à la formule $\text{CO}^3\text{Na}^2.\text{CO}^3\text{Ca}.2\text{H}^2\text{O}$; il ne diffère donc chimiquement de la geglussite que parce qu'il renferme 2 molécules d'eau de cristallisation seulement au lieu de 5.

L'auteur le reproduit en ajoutant à une solution de carbonate de sodium, presque saturée à chaud et employée en grand excès, une solution de chlorure de calcium de concentration moyenne, et chauffe la liqueur au bain-marie pendant douze heures. Le précipité amorphe s'est alors transformé en cristaux limpides très brillants de pirssonite. On les lave très rapidement à l'eau froide par décantation, puis à l'alcool et à l'éther, enfin on les sèche sur l'acide sulfurique. La densité des cristaux est 2,349; ils rayent la calcite, non la fluorine; ils sont inaltérables à l'air, même à 100°; mais, à 180°, ils perdent presque toute leur eau. L'eau ne

tarde pas à les décomposer, même à froid, en carbonates de calcium et de sodium. Les cristaux atteignent $0^{\text{mm}},16$ de long sur $0^{\text{mm}},04$ d'épaisseur ; ce sont des prismes orthorhombiques aplatis suivant g^1 , face dominante, sur les faces $h^{1/2}$ et m .

La pirssonite se trouvant dans la nature associée à la gaglussite et à la northupite [ce dernier minéral a déjà été reproduit par l'auteur (*C. R.*, t. 112, p. 1427; *Bull.*, 3^e série, t. 15, p. 1145)], il a essayé et réussi à engendrer simultanément ces trois minéraux dans des conditions semblables à celles de la nature. On chauffe au bain-marie dans un vase à précipiter une dissolution contenant 150 grammes de chlorure de sodium et 50 grammes de carbonate de sodium dans 500 centimètres cubes d'eau, à laquelle on a ajouté d'abord 6 grammes de chlorure de calcium, puis 10 grammes de chlorure de magnésium cristallisé, dissous dans 25 centimètres cubes d'eau. Au bout de quelques heures, on constate qu'il s'est formé au sein du liquide des cristaux octaédriques de northupite et des aiguilles très fines de gaglussite ; puis, après qu'on a laissé la liqueur se concentrer, on observe parmi les cristaux de northupite et de gaglussite de rares cristaux de pirssonite formés aux dépens de cette dernière. On remarque, en outre, de rares cristaux rhomboédriques du carbonate sodico-magnésien $\text{CO}^2\text{Na}^2.\text{CO}^2\text{Mg}$, décrit précédemment par l'auteur (*loc. cit.*) et non encore trouvé dans la nature.

L. BOURGEOIS.

Recherches sur les sulfures de cobalt et de nickel ; G. CHESNEAU (*C. R.*, t. 123, p. 1068). — La solubilité des sulfures de cobalt et de nickel dans les sulfures alcalins a été étudiée par M. de Koninck (de Bruxelles) et par M. Villiers.

M. Chesneau a obtenu, en reprenant cette étude, des résultats différents de ceux qui ont été publiés par ces savants et a pu préciser les causes de ces divergences.

Le monosulfure de sodium (1 mol. par litre d'eau) précipite le chlorure cobalteux ; le précipité est complètement insoluble dans un excès de monosulfure.

Le polysulfure de sodium obtenu en saturant de soufre, à la température ordinaire, la solution précédente donne dans le chlorure cobalteux un précipité noir, insoluble dans le monosulfure de sodium qui ne lui enlève qu'un peu de soufre, très notablement soluble dans le polysulfure de sodium saturé de soufre (jusqu'à 6 grammes de cobalt par litre). Cette solubilité est presque nulle dès que le polysulfure s'écarte de la saturation en soufre, d'où les divergences entre les auteurs. Ainsi la solution de monosulfure de

sodium saturée de soufre et répondant alors à la composition $\text{Na}_2\text{S} + 2,7\text{S}$ dissolvant 6 grammes de cobalt à l'état de polysulfure par litre, n'en dissout plus que 0,278 lorsque la teneur en soufre s'abaisse de 2,7 à 2. La solubilité décroît rapidement aussi avec la dilution du polysulfure saturé.

Le sulfure de cobalt obtenu avec le sulfure sodique saturé de soufre constitue un véritable persulfure de formule Co_2S_7 . — Le sulfure cobalteux ne se dissout qu'en petite quantité dans le polysulfure sodique (0^{gr},35 de cobalt par litre).

Les polysulfures de potassium et d'ammonium donnent des résultats semblables : néanmoins le persulfure de cobalt paraît moins soluble dans ce dernier que dans le polysulfure sodique.

Le sulfure nicleux se dissout notablement dans le monosulfure de sodium (1^{gr},37 de Ni dans un litre de solution).

Le persulfure de nickel obtenu par précipitation à l'aide du polysulfure de sodium saturé de soufre est très notablement soluble dans le monosulfure sodique (0^{gr},990 de Ni dissous par litre) et très peu soluble dans le sulfure sodique saturé de soufre (0^{gr},078 de Ni dissous par litre).

Sur la séparation du tungstène et du titane ; Ed. DEFACQZ (*C. R.*, t. 123, p. 823). — La séparation généralement usitée de l'acide tungstique par l'ammoniaque exige un excès de ce dernier corps et, dans ces conditions, de petites quantités d'acide titanique se dissolvent.

Pour séparer le tungstène du titane, l'auteur s'appuie sur ce fait qu'un mélange de 8 parties d'azotate de potassium et de 2 parties de carbonate de potassium maintenu à sa température de fusion, dissout le tungstène métallique et l'acide tungstique ; la masse refroidie, reprise par l'eau, donne une solution claire dans laquelle l'acide tungstique est sous forme de tungstate de potassium.

Dans les mêmes conditions, le titane et l'acide titanique n'entrent pas en solution.

L'opération se conduit de la manière suivante : On traite la prise d'essai par 7 à 8 fois son poids du mélange oxydant, on chauffe au rouge sombre pendant vingt à trente minutes ; on reprend par l'eau après refroidissement, on évapore à sec au bain-marie pour faciliter la filtration ultérieure, on lave avec de l'eau chargée d'azotate d'ammoniaque.

Dans la liqueur, on dose le tungstène en le précipitant sous forme de tungstate mercurieux.

On traite le résidu qui se trouve sur le filtre par le bisulfate de potassium, afin d'y doser le titane par le procédé ordinaire.

Sur la réduction du Wolfram par le charbon au four électrique ; DEFACQZ (*C. R.*, t. 123, p. 1289). — On peut obtenir du tungstène d'une pureté assez grande, en réduisant directement le minerai (Wolfram) par le charbon de sucre au four électrique.

L'auteur décrit sommairement les méthodes employées pour les analyses du minerai, du métal obtenu et de la scorie.

Le minerai renfermait :

TuO ₃	71.76 %
SiO ₂	1.69
FeO.....	7.60
MnO.....	16.30
CaO.....	2.23

Le métal obtenu a donné à l'analyse les résultats suivants :

Tungstène.....	92.53 %
Silicium.....	0.49
Fer.....	2.37
Carbone total.....	5.21

Le manganèse et le calcium du minerai ont donc complètement disparu dans le métal ; le silicium et le fer ont diminué dans une notable proportion.

Ces expériences rendent probable que le traitement direct des minerais au four électrique pourra produire des métaux assez purs pour entrer directement dans la pratique industrielle.

Dosage du phosphore dans les cendres de houille ; L. CAMPREDON (*C. R.*, t. 123, p. 1000). — On conseille généralement de doser le phosphore dans la houille et dans le coke en attaquant les cendres par l'acide chlorhydrique.

M. Campredon, par de nombreux essais sur des cendres de houille de provenance anglaise, montre que l'attaque des cendres de houille, très finement pulvérisées, par l'acide chlorhydrique concentré et chaud, prolongée pendant quinze à vingt heures, est insuffisante pour dissoudre la totalité des phosphates. Le résidu de l'attaque par l'acide chlorhydrique fondu avec les carbonates alcalins, fournit une nouvelle quantité d'acide phosphorique, quantité d'autant plus forte que les cendres ont été chauffées davan-

tage ; le phosphore se trouve vraisemblablement à l'état de phosphate ferrique dans le résidu.

Il convient donc, pour déterminer exactement la teneur de phosphore des cendres de la houille ou du coke, de fondre 0^{re},600 de cendres avec 3 grammes d'un mélange à poids égaux de carbonate de sodium et de carbonate de potassium. On maintient en fusion pendant une dizaine de minutes dans un creuset de platine. On traite la masse solide par l'acide chlorhydrique dilué, on évapore à sec pour insolubiliser la silice. On reprend le résidu par quelques centimètres cubes d'eau régale composée de volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'acide azotique ; on chauffe et l'on ajoute encore 5 centimètres cubes d'acide azotique pour décomposer l'acide chlorhydrique. Enfin, on étend avec de l'eau froide et l'on fait tomber le tout dans un ballon jaugé de 60 centimètres cubes. On parfait le volume, on filtre sur un papier sec et l'on prend 50 centimètres cubes de liqueur que l'on neutralise par l'ammoniaque ; puis on acidifie légèrement par l'acide nitrique ; on chauffe à 60° dans une petite fiole et l'on effectue la précipitation par 30 centimètres cubes de liqueur molybdique.

Laisser déposer trois heures à 40° ; recueillir le précipité sur un double filtre taré ; laver à l'eau acidulée par l'acide azotique (40 centimètres cubes par litre), dessécher le filtre à 105° et peser. Le poids de phosphomolybdate multiplié par 0,0163 donne le poids de phosphore.

Analyse du cuivre industriel par voie électrolytique ; dosages de l'arsenic, de l'antimoine, du soufre et des métaux étrangers ; A. HOLLARD (*C. R.*, t. 123, p. 1003 et 1063). — M. Hollard décrit la méthode d'analyse dont il se sert pour doser dans un cuivre industriel la teneur en cuivre ainsi que les quantités les plus minimales des impuretés qui accompagnent ce métal : arsenic, antimoine, nickel, cobalt, fer, argent, plomb, soufre.

Dans une première note, l'auteur se propose non d'exposer une méthode nouvelle (il a recours aux procédés électrolytiques), mais de fixer les conditions pratiques du dosage électrolytique exact du cuivre industriel.

Il décrit d'abord l'appareil d'électrolyse, puis expose les conditions dans lesquelles il opère pour attaquer le cuivre. Il effectue cette attaque sur 10 grammes de cuivre en copeaux, qu'il traite en présence de l'eau par 15 centimètres cubes d'acide sulfurique et par 40 centimètres cubes d'acide azotique à 36° B.

On étend la solution à 350 centimètres cubes et on la soumet

alors à l'action d'un courant d'une intensité de 0^{amp},30. L'électrolyse exige deux à trois jours.

L'argent se dépose intégralement avec le cuivre en solution nitro-sulfurique sur le pôle négatif. On déduira donc du poids du cuivre le poids de l'argent déterminé ultérieurement. Si le cuivre contient du plomb, une partie seulement de celui-ci se dépose au pôle positif à l'état de bioxyde, le reste du plomb reste dans la liqueur avec les autres métaux.

L'ammoniaque ne révèle plus la présence du cuivre dans la solution soumise à l'électrolyse, lorsque cette solution contient moins de 0^{gr},017 de cuivre dans 350 centimètres cubes; l'auteur ne dit pas quel moyen il emploie pour s'assurer que l'électrolyse est terminée.

Le dosage des impuretés est exposé dans une deuxième note.

On évapore au bain de sable la liqueur de laquelle on a précipité le cuivre par électrolyse, on reprend le résidu par un peu d'eau additionnée d'acide chlorhydrique. Dans la solution on sépare l'arsenic, l'antimoine et le plomb, d'avec le fer, le nickel et le cobalt par l'hydrogène sulfuré.

On traite les sulfures précipités par le sulfure ammonique, pour séparer les sulfures d'arsenic et d'antimoine d'avec le sulfure de plomb, et on sépare l'arsenic de l'antimoine par le mélange magnésien après avoir redissous les sulfures dans l'acide chlorhydrique additionné de chlorate de potassium et ajouté à la solution de l'acide tartrique et de l'ammoniaque. Comme on le voit, toutes ces séparations sont effectuées par les méthodes générales.

On dose l'antimoine par électrolyse. Pour cela, on le reprécipite par l'hydrogène sulfuré, on dissout le sulfure dans le sulfure de sodium, de densité 1,2 préparé d'après les indications de Classen, et on soumet à l'action d'un courant de 0^{amp},18.

Dans la liqueur débarrassée de l'arsenic, de l'antimoine et du plomb par l'hydrogène sulfuré, on sépare le fer du nickel et du cobalt par double précipitation à l'aide de l'ammoniaque en présence du sulfate d'ammonium. Les liquides contenant le nickel et le cobalt sont additionnés d'ammoniaque et d'acide sulfurique, s'il y a lieu, de façon à contenir pour 100 centimètres cubes de liquide, 8 à 11 centimètres cubes d'ammoniaque combinée à l'acide sulfurique et 12 à 20 centimètres cubes d'ammoniaque libre. On électrolyse par un courant de 0^{amp},48; on pèse ensemble le nickel et le cobalt.

On dose l'argent, en le séparant du cuivre par l'acide chlorhydrique, et en soumettant à un courant de 0^{amp},25 à 0^{amp},35, la

dissolution du chlorure d'argent dans le cyanure de potassium à 2 0/0.

Pour doser le plomb on dissout une nouvelle prise de 10 grammes de cuivre dans de l'acide azotique étendu contenant 50 centimètres cubes d'acide à 36° B. On étend à 350 centimètres cubes et on soumet à l'électrolyse; l'intensité du courant doit être de 0^{amp},3. Le plomb se dépose intégralement sur le pôle positif à l'état de PbO².

Le soufre se dose par les méthodes connues; on opère sur 5 à 20 grammes de cuivre.

Dosage de l'acide pyrophosphorique; BERTHELOT et G. ANDRÉ (*C. R.*, t. 123, p. 778). — Pour doser l'acide pyrophosphorique en présence d'acide orthophosphorique, on traite la solution qui contient les deux acides par le mélange magnésien en présence d'un excès notable d'acide acétique, et on fait digérer pendant trois ou quatre heures dans un bain-marie bouillant.

Dans ces conditions, il se forme un précipité de pyrophosphate de magnésium, tandis que l'orthophosphate demeure dissous à la faveur de l'acide acétique. — La liqueur filtrée renferme l'acide orthophosphorique. On concentre et on précipite l'acide par l'ammoniaque sous la forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

Le précipité de pyrophosphate de magnésium renferme bien tout l'acide pyrophosphorique qui se trouvait dans la liqueur, mais la dose de magnésium varie dans ce précipité, par suite du partage du magnésium entre les acides pyrophosphorique et acétique. Aussi le poids du précipité ne saurait-il être pris comme la mesure de celui de l'acide pyrophosphorique. Il faut redissoudre le pyrophosphate magnésien dans l'acide azotique étendu et faire bouillir doucement la solution pendant une heure pour transformer l'acide pyrophosphorique en acide orthophosphorique que l'on précipite ensuite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

Éther phosphopalladique. Dérivés ammoniacaux des éthers phosphopalladeux et phosphopalladiques; FINCK (*C. R.*, t. 123, p. 603). — *Éther éthyphosphopalladique* P²(C²H⁵O)²PdCl². — Le chlorure phosphopalladique (P²Cl⁶PdCl²), placé sous une cloche en présence d'alcool absolu et de chaux vive, absorbe les vapeurs d'alcool et il se dégage de l'acide chlorhydrique qui est absorbé par la chaux. La masse liquide obtenue, placée dans le vide entre deux vases contenant l'un de l'acide sulfurique, et l'autre de la chaux vive, donne des cristaux prismatiques rouges insolubles

dans l'eau, solubles dans l'alcool. Ces cristaux lavés à l'eau, mis à recristalliser plusieurs fois dans l'alcool et séchés dans le vide, donnent le corps cité.

Éther méthylphosphopalladique $P^3(CH^3O)^6PdCl^2$. — Le chlorure phosphopalladique, placé sous une cloche en présence d'alcool méthylique pur et de chaux vive, donne un liquide sirupeux. Par addition d'un peu d'eau, on a un précipité qui se redissout par agitation. En filtrant et ajoutant au liquide filtré une nouvelle quantité d'eau, le précipité se reforme. Ce précipité filtré, lavé à l'eau contenant un peu d'alcool, donne, après recristallisation dans l'alcool méthylique et dessiccation dans le vide, le corps cité. Ce corps cristallise en aiguilles prismatiques blanches solubles dans l'alcool, dans le benzène et dans l'éther.

Dérivés ammoniacaux des éthers éthyl et méthylphosphopalladeux. — En dissolvant l'éther éthylphosphopalladeux dans l'ammoniaque, on a un liquide incolore qui, évaporé dans le vide, donne des cristaux incolores solubles dans l'eau et dans l'alcool.

La solution de ce même éther dans la benzine saturée par le gaz ammoniac donne, après quelque temps, une masse cristalline déliquescente soluble dans l'eau et dans l'alcool.

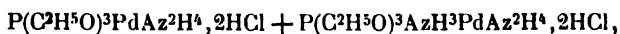
L'analyse du corps obtenu par ces deux procédés conduit à la formule



Le corps obtenu dans les mêmes conditions avec l'éther méthylphosphopalladeux a pour formule

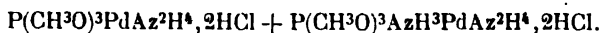


En saturant la solution alcoolique d'éther éthylphosphopalladeux par le gaz ammoniac, on obtient des cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'analyse de ces cristaux, séchés dans le vide, conduit à la formule



formée de 1 molécule du corps $P(C^2H^5O)^3AzH^3PdAz^2H^4, 2HCl$ et de 1 molécule du corps $P(C^2H^5O)^3PdCl^2, 2AzH^3$.

Avec l'éther méthylphosphopalladeux on a le composé



Dérivés ammoniacaux des éthers éthyl et méthylphosphopalladiques. — En dissolvant l'éther éthylphosphopalladique dans l'ammoniaque et évaporant la solution dans le vide, on a des cristaux

blancs, déliquescents, solubles dans l'alcool. Ce corps a pour formule



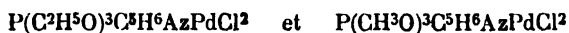
Avec l'éther méthylphosphopalladique, dans les mêmes conditions, on a des cristaux déliquescents, solubles dans l'eau et dans l'alcool. L'analyse de ces cristaux, séchés dans le vide, conduit à la formule



Action des ammoniacques composées sur les éthers éthyl et méthylphosphopalladeux. — Si, à la solution alcoolique de l'éther éthylphosphopalladeux, l'on ajoute un excès de *paratoluidine* et qu'on chauffe quelque temps, on obtient, par concentration et refroidissement, une masse cristalline, qu'on débarrasse de l'excès de base par l'eau acidulée. Par cristallisation dans l'alcool bouillant et dessiccation dans le vide, on obtient des cristaux prismatiques blancs de formule



Avec la *pyridine*, on obtient



P. ADAM.

Quelques réactions colorées de la brucine; recherche de l'azote nitreux en présence des sulfites; P. PICHARD (C. R., t. 123, p. 590). — Les procédés les plus sensibles indiqués pour la recherche de l'azote nitreux sont ceux de Griess, de Tromsdorff et de Piccini. Mais la présence des composés oxygénés du soufre, sulfites et hyposulfites, ou des sulfures diminue considérablement la sensibilité de ces méthodes. Or, on a souvent, dans l'analyse des sols plâtrés, à doser l'azote nitreux en présence de ces composés.

La coloration de la brucine par l'acide chlorhydrique, au contact d'un nitrite, fournit une réaction d'une sensibilité analogue à celle de ces procédés, et plus grande en présence des sulfites et des hyposulfites.

Une goutte de solution de nitrite, mélangée sur une assiette de porcelaine avec une goutte d'acide chlorhydrique pur, donne, avec un fragment de brucine, après cinq minutes au plus, une coloration allant du rouge vermillon au jaune clair. On peut déceler ainsi 1 partie d'azote nitreux dans 640000 parties d'eau. L'acide chlorhydrique, dans les mêmes conditions, ne donne rien avec un nitrate.

Le chlore et les hypochlorites ne colorent pas la brucine, mais colorent immédiatement en rouge vermillon intense les solutions de certains sels de brucine, azotate, chlorhydrate, acétate et sulfate. C'est la solution sulfurique de brucine qui est le plus vite et le plus fortement colorée, cet acide favorisant, plus que les autres, la formation de l'alcali nitré jaune, la cacothéline, résultat ultime de l'oxydation.

La présence d'un sulfite peut diminuer beaucoup la sensibilité des procédés de Piccini, Tromsdorff et Griess pour la recherche de l'azote nitreux.

Le procédé de Piccini est inapplicable dans ce cas ; des traces de sulfite donnent, en effet, dans une solution étendue de sulfate de protoxyde de fer, additionnée d'un peu d'acide acétique, la coloration qui caractérise la présence de l'azote nitreux.

Méthode de Tromsdorff. — La proportion de 1/600 de gaz acide (SO^2) dans la liqueur réduit la sensibilité de la réaction de 1/1000000 à 1/30000 ; pour 1/1800 de SO^2 , sensibilité 1/57500.

Méthode de Griess. — 1/2040 de SO^2 abaisse la sensibilité de 1/100000000 à 1/85200 ; la sensibilité est devenue plus de 1000 fois moindre.

Méthode à la brucine et à l'acide chlorhydrique. — 1/2000 d'acide sulfureux réduit la sensibilité de 1/840000 à 1/329000 seulement.

Quand on voudra rechercher l'azote nitreux dans une eau de drainage par exemple, il faudra constater d'abord la présence ou l'absence des sulfures et des sulfites. Les méthodes de recherches des sulfures sont bien connues. Leur présence n'influence pas d'ailleurs la réaction de la brucine.

La réaction la plus sensible de l'acide sulfureux est son odeur.

La mise en liberté de l'acide sulfureux par l'action d'un acide fort, à froid ou à chaud, étant accompagnée aussi d'un dégagement d'hydrogène sulfuré, lorsque la liqueur contient un sulfure, et l'odeur de l'hydrogène sulfuré pouvant masquer celle de l'acide sulfureux, il est nécessaire, dans ce cas, d'éliminer la plus grande partie de l'acide sulfhydrique. On y arrive aisément en agitant le liquide avec du sulfate de plomb finement pulvérisé. On décante, on filtre la liqueur que l'on traite ensuite, dans un tube à essai, par quelques gouttes d'acide sulfurique, d'abord à froid, puis en chauffant à l'ébullition. Des traces d'acide sulfureux pourront être décelées de cette manière.

S'il n'y a pas d'acide sulfureux, on recherchera et dosera l'azote nitreux par les procédés de Tromsdorff ou de Griess.

Dans le cas où l'on aurait reconnu la présence d'un sulfite, après avoir essayé, sans résultat positif, la liqueur par les deux méthodes précitées, on recourra à l'emploi de la brucine et de l'acide chlorhydrique qui permettra de reconnaître $1/329000$ d'azote nitreux, en présence de $1/2060$ de SO_2 ; par suite, d'affirmer l'existence de l'azote nitreux, quand les autres méthodes n'auront pu le déceler.

P. ADAM.

Sur le point de congélation du lait de vache; BORDAS et GÉNIN (*C. R.*, t. 123, p. 425 (1)). — On a prétendu que le lait de vache a un point de congélation constant, et on a proposé de déterminer le mouillage d'un lait par le relèvement de ce point fixe de congélation — $0^\circ,56$.

Cette manière de voir n'est pas justifiée, aux yeux des auteurs. Des laits, prélevés dans les meilleures conditions possibles d'authenticité, ont donné des points de congélation variant de $-0^\circ,44$ à $0^\circ,56$.

Les points de congélation des petits laits sont également variables (de $-0^\circ,47$ à $-0^\circ,80$).

Les auteurs ajoutent :

« Il était facile de prévoir ces résultats. Le point de congélation d'un lait dépend du point de congélation de ses éléments solides dissous et du volume de ses éléments émulsionnés. Pour un poids constant d'éléments solides et émulsionnés, le point de congélation variera avec les proportions des éléments. Mais les variations les plus considérables seront produites par celles de la somme totale des éléments, c'est-à-dire de l'extrait. En général, quand l'extrait augmente, le point de congélation s'abaisse, et inversement. Il n'y a évidemment pas proportionnalité comme dans les cas d'une substance unique dissoute dans un liquide homogène; souvent même, il y a variation en sens inverse.

Pour le petit lait, l'abaissement du point de congélation s'explique par la coagulation d'un nombre d'éléments, ce qui diminue le volume et augmente par suite la concentration des autres éléments dissous. Les variations du point de congélation du petit lait s'expliquent de la même manière que pour le lait.

Ainsi le point de congélation du lait est variable; on ne peut donc se servir de l'abaissement de ce point pour déterminer le mouillage, pas plus qu'on ne peut employer l'extrait seul ou la densité.

(1) Ce travail est en contradiction absolue avec celui de M. Winter, dont il a été rendu compte (*Bull.*, t. 13, p. 1101).

(N. de la R.)

Il est certain qu'un lait dont le point de congélation est voisin de 0° est mouillé, mais alors son extrait est presque nul, sa densité voisine de 1; il est plus simple de déterminer un extrait ou une densité qu'un point de congélation.

Pour des cas moins extrêmes, le mouillage ne peut être sûrement établi que par un examen comparatif des éléments du lait mouillé et du lait type. On ne peut condamner un marchand sur les seules indications fournies par un densimètre, ou par le poids d'un extrait, ou par un point de congélation, car les trois déterminations sont de même valeur, c'est-à-dire aussi peu sûres l'une que l'autre, quand elles sont employées seules.

La cryoscopie appliquée à la recherche du mouillage ne nous paraît ni simple ni sûre. »

P. ADAM.

La matière organique de l'eau minérale de Tulle-Haut, commune de Tilh (Haute-Garonne); F. GARRIGOU (*C. R.*, t. 123, p. 831). — On s'est peu occupé, jusqu'à ce jour, de la séparation des diverses matières organiques que les eaux minérales tiennent en solution. M. Garrigou démontre l'existence d'une matière alcaloïdique dans l'eau minérale de Tulle-Haut.

L'auteur procède ainsi : il réduit par évaporation 30 litres d'eau à 100 centimètres cubes, il ajoute au concentré 10 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/5 et, après digestion durant trois heures, à 50°, il filtre sur de la mousse de verre et évapore à consistance épaisse. On met l'alcaloïde en liberté par addition d'ammoniaque et on chauffe pendant une heure à 40°.

On épuise successivement par la benzine, l'alcool amylique, le chloroforme, etc. On évapore les solutions à basse température.

Ces extraits donnent les principales réactions des alcaloïdes : précipités avec l'iodure double de potassium et de mercure, le phosphomolybdate de sodium, le réactif de Dragendorff, le réactif de Nessler, etc.

BIBLIOGRAPHIE.

Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux; par M. SCHEURER-KESTNER.

M. Scheurer-Kestner, bien connu du monde savant par de beaux et importants travaux de chimie pure et appliquée, a publié, l'année dernière, à la librairie Masson et C^{ie}, un ouvrage étendu (300 pages) ayant pour titre : *Pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux*.

Le livre que nous signalons à l'attention du lecteur est de ceux qui sont appelés à rendre de très sérieux services et que la pratique industrielle intelligente, c'est-à-dire celle qui prend pour base les données de la science positive, doit accueillir avec grande faveur.

Le nom de l'auteur est une garantie de précision, d'exactitude et de clarté.

Quant au sujet lui-même, il est presque inutile d'en faire ressortir l'importance, tant celle-ci saute aux yeux à la seule lecture du titre.

Les combustibles de toutes espèces sont à l'industrie, et particulièrement à la grande industrie, ce que la lumière et la chaleur solaires sont à l'agriculture. Ils représentent la principale source des forces mécaniques nécessaires à l'accomplissement du travail; de même que la radiation solaire fournit l'énergie réclamée par les synthèses organiques dans les végétaux.

C'est dire qu'il importe à ceux qui utilisent ces combustibles variés de connaître exactement l'énergie qu'ils renferment et, par suite, le travail qu'ils sont susceptibles d'effectuer.

Il convient aussi de pouvoir comparer l'énergie totale que peut développer un combustible sous forme de chaleur, à celle que l'on utilise réellement dans un appareil industriel.

Toutes ces données sont indispensables pour établir dans chaque cas particulier le prix de revient d'une opération et guider le fabricant dans le choix du combustible et de l'appareil industriel les plus avantageux.

L'ouvrage est divisé en deux parties :

La première traite des méthodes permettant d'évaluer dans un laboratoire le pouvoir calorifique d'un combustible solide, liquide ou gazeux, c'est-à-dire le nombre de calories dégagées par la

combustion complète d'un poids donné de combustible, dans un excès d'oxygène.

Ces méthodes, et plus particulièrement les méthodes calorimétriques diverses employées et publiées par les savants, sont décrites avec soins et avec tous les détails nécessaires pour permettre au lecteur d'en faire usage.

L'auteur indique dans chaque cas les précautions qu'il convient de prendre, les corrections à introduire et la manière de calculer les résultats.

Cette partie, qui n'occupe pas moins de 178 pages, forme un excellent traité de calorimétrie pratique. En la lisant, on est vite convaincu qu'elle a été rédigée par un savant connaissant à fond la question qu'il traite en maître, tant au point de vue théorique, qu'au point de vue pratique.

L'exposé des méthodes et la description des appareils est suivie de nombreux tableaux donnant les résultats obtenus, tant par l'auteur lui-même que par ceux qui ont touché à la même question, tableaux dans lesquels l'industriel est à même de recueillir de précieux documents.

Dans sa seconde partie de l'ouvrage, M. Scheurer-Kestner donne les règles qu'il convient de suivre pour déterminer, sur un foyer industriel, le rendement d'un combustible. Il s'entoure, pour atteindre le but, de tous les moyens de vérification que la science met à sa disposition.

L'auteur montre comment il convient de prélever les échantillons destinés aux analyses des combustibles ; il traite ensuite de la manière d'effectuer ces analyses ; de la détermination des résidus solides ou gazeux et de leur transformation par le calcul en fonction du calorique produit par la combustion sur le foyer industriel.

Ces données permettent donc, d'une part, de se rendre un compte exact de la valeur d'un combustible à l'emploi industriel et d'établir le bilan général des calories utilisées ou non et, par conséquent, de nous renseigner sur la valeur des appareils industriels.

Après ce court exposé, il nous reste un devoir bien agréable à remplir, celui de féliciter M. Scheurer-Kestner d'avoir entrepris et mené à bonne fin un travail aussi considérable et d'une haute valeur pour la pratique industrielle. Nous pouvons en être d'autant plus heureux que M. Scheurer-Kestner, en sa double qualité de savant et de grand industriel, était plus à même que qui que ce soit de donner à cette monographie un caractère tout particulièrement pratique.

SCHUTZENBERGER.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 FÉVRIER 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. A. TRIPIER, pharmacien de 1^{re} classe, rue Monsieur-le-Prince, à Paris;

M. FAVIER, professeur à l'École Duvignau, à Paris;

M. CORDIER, préparateur à l'École supérieure de pharmacie de Paris.

Sont nommés membres non résidents :

M. TAILLEUR, pharmacien de 1^{re} classe, à Fontainebleau;

M. DURAND, préparateur à la Faculté des sciences de Marseille.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. LÉPINOIS, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de la Vrillière, présenté par MM. BERLIOZ et BÉHAL;

M. TARDY, pharmacien de 1^{re} classe, 7, avenue Marceau, présenté par MM. BOUCHARDAT et LAFONT;

M. RENAUD, interne à l'hôpital Broussais, présenté par MM. BOUCHARDAT et LAFONT;

M. DUVAL, licencié ès sciences, 40, boulevard Malesherbes, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ;

M. HUET, étudiant à la Faculté des sciences, 85, boulevard Saint-Michel, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ;

M. LOYER, étudiant à la Faculté des sciences, 147, boulevard Saint-Germain, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ;

M. FOURÈS, 20, boulevard de La Chapelle, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ;

M. MOTTHEAU (E.-L.), 87, rue d'Assas, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ;

M. WAYDELICK, 11, quai de Conti, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ;

M. P. LAMBERT, 4, rue de la Tour-des-Dames, à Paris, présenté par MM. ÉTARD et MOISSAN;

M. Ferdinand ROQUES, pharmacien de 1^{re} classe, 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. Georges LEJEUNE, attaché à la brasserie Burgelin, à Nantes, présenté par MM. ANDOUARD et BAILLY;

M. CARRÉ, à Lusarches (Seine-et-Oise), présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL;

M. SOULARD, pharmacien adjoint des hôpitaux de Bordeaux, licencié ès sciences physiques, présenté par MM. BARTHE et HALLER;

M. RIBIÈRE, pharmacien de première classe, préparateur à la Faculté de médecine de Bordeaux, présenté par MM. BARTHE et HALLER;

M. DAMS (Jules), licencié ès sciences mathématiques et physiques, rue Jeanne-d'Arc, 10 bis, à Nancy, présenté par MM. HALLER et BÉHAL;

M. PIOLLET (Gaston), étudiant à l'Institut chimique, 49, rue de la Pépinière, à Nancy, présenté par MM. HALLER et BÉHAL;

M. le R. P. van GEERSDAELE, professeur de chimie au Sacré-Cœur, à Charleroi (Belgique), présenté par MM. LEMOINE et TANRET.

La Société chimique a reçu :

Le pouvoir calorifique des combustibles solides, liquides et gazeux, par M. Scheurer-Kestner.

United States geological survey, publiés sous la direction de M. Charles D. Walcott, année 1894-1895;

Proceedings of the Iowa Academy of Sciences de 1895 (3 vol.);

Les fascicules 70, 71 et 72 de l'*Handbuch der organischen Chemie* de Beilstein;

Une série de notes sur les eaux de Borjom et sa station climatique.

M. PRUDHOMME a déposé un pli cacheté à la date du 12 janvier.

M. TANRET annonce la mort de MM. Bourgoin et Vée, tous deux membres perpétuels de la Société.

M. ANDRÉ communique les expériences que MM. Berthelot et André ont effectuées relativement au dosage du phosphore dans

l'acide pyrophosphorique et les pyrophosphates. Ce dosage se pratique en chauffant le pyrophosphate avec la mixture magnésienne rendue fortement acide par l'acide acétique. Le précipité qui prend naissance consiste en un phosphate, de composition constante, renfermant tout le phosphore, mais contenant, indépendamment du magnésium, de l'ammoniaque et du sodium.

Les auteurs étudient, à l'aide de ce procédé de dosage, les variations que subit une solution étendue d'acide pyrophosphorique.

M. TIXIER présente un appareil à distillation fractionnée permettant d'atteindre sous un petit volume une puissance à laquelle on n'arrive que difficilement avec les tubes à boules actuels.

M. Henri MOISSAN présente quelques appareils de M. Hémot. M. Moissan entretient la Société de l'action de l'eau sur la chaux fondue. Il indique aussi quelques expériences nouvelles sur le bombardement de Crookes sur le diamant.

M. C. CHABRIÉ présente une note de M. H. Loyer ayant pour titre *Synthèse de l'alumine cristallisée par l'action du chlore sur un aluminat alcalin*.

M. Loyer s'est proposé de voir si un courant de chlore agissant sur un aluminat alcalin, à la température du rouge, donnerait naissance à du corindon comme le fait l'acide chlorhydrique.

Il a obtenu ainsi une masse cristalline contenant du corindon en tables hexagonales et du chlorure de sodium facilement séparable de l'alumine cristallisée par l'eau bouillante. Le gaz oxygène se dégage d'une manière continue pendant cette expérience.

La théorie de la réaction est donc la suivante :



En ajoutant à l'aluminat alcalin un peu d'un sel de chrome, M. Loyer a obtenu les variétés du corindon appelées rubis, émeraude orientale et saphir.

M. COLSON, à l'occasion du peroxyde d'acétyle solide qu'il a décrit dans le présent tome du *Bulletin de la Société chimique* (p. 165), annonce l'existence d'un mémoire antérieur de M. Franchimont sur le même sujet. Au Congrès de Nantes, tenu en 1875, par l'*Association française pour l'avancement des Sciences*, l'éminent professeur de l'Université de Leyde a décrit un hydrate de peroxyde d'acétyle fusible à 27°, dont la formule paraît être $(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2\text{O}^2 + 2.5 \text{H}^2\text{O}$. Par son mode de préparation et ses propriétés, le corps si bien étudié par M. Franchimont est certainement identique avec celui que M. Colson a signalé.

M. TANRET a pris les coefficients de partage de AzHO^3 entre l'eau et l'éther. Il les a vus s'élever avec la concentration de l'acide et surtout par une addition d'azotate. Ainsi avec 0^{gr},50 AzLiO^3 pour 20 centimètres cubes d'acide à 0,50 0/0, C passe de 1 : 100 (acide seul) à 1 : 17, coefficient de l'acide à 10 0/0 ; et avec 15 grammes azotate on a $C = 1 : 0,45$.

Pour expliquer cette action des azotates, M. Tanret admet qu'il se forme des azotates acides dont la dissociation par l'éther, limitée dans l'eau par la quantité de nitrate neutre, serait mesurée par le coefficient de partage. Il se peut aussi que lorsqu'ils sont employés à haute dose, les azotates forment des hydrates, et en fixant de l'eau, augmentent la concentration de l'acide. Il y aurait ainsi une double action.

On représente l'action de SO^4H^2 sur un azotate en excès par la formule $\text{SO}^4\text{H}^2 + 2\text{AzKO}^3 = \text{AzHO}^3 + \text{AzKO}^3 + \text{SO}^4\text{HK}$. Or, si on enlève AzHO^3 par l'éther, $2(\text{SO}^4\text{HK})$ se dissocient en SO^4K^2 et SO^4H^2 , et, celui-ci agissant sur AzKO^3 , on revient à l'équation primitive jusqu'à ce que tout le nitrate soit décomposé. C'est la théorie de M. Berthelot. Or, l'expérience vient ici la confirmer d'une façon éclatante. 20 centimètres cubes acide sulfurique à 1 0/0 (additionnés de 5 grammes AzKO^3) ont donné après épuisement par l'éther 0^{gr},251 AzHO^3 , alors que le calcul indique 0^{gr},257,

En présence des nitrates, ClH et PO^4H^3 ont donné les mêmes résultats.

M. Tanret a vu qu'en forçant l'*Aspergillus niger* à vivre de la vie mycélienne (alors *Asp. albus*), en présence d'un excès de sels ammoniacaux (sans nitrate), le champignon met en liberté SO^4H^2 , ClH et PO^4H^3 . Ces acides ont été caractérisés par leur action sur les azotates en présence d'éther.

M. ROSENSTIEHL envoie une note sur la comparaison entre les imido-éthers et les rosanilines en réponse à une observation de M. Miolati. M. Rosenstiehl montre qu'il y a analogie entre les imido-éthers et les auramines, que l'eau décompose avec la plus grande facilité en sel ammoniac et en composé oxygéné, et que tous les deux produisent en présence de l'eau des bases anhydres ; caractères qui les distinguent des fuchsines, que l'eau ne décompose que difficilement et qui avec les alcalis donnent des bases oxygénées.

Cette différence fondamentale doit se trouver exprimée dans la formule de constitution.

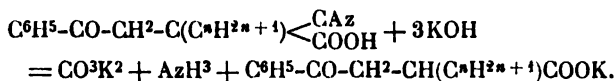
Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 17 FÉVRIER 1897.

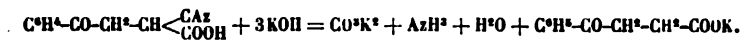
Présidence de M. ARTH.

M. G. ARTH présente un appareil destiné au dosage de l'azote libre, dans le gaz de l'éclairage épuré par la méthode de Duinas, et décrit son fonctionnement. L'avantage de cet appareil est de fournir un dosage direct de l'azote en opérant sur un volume de gaz suffisamment considérable.

M. KLOBB a reconnu que les acides alcoylphénacylcyanacétiques sont aisément décomposés par les alcalis à chaud. Le dédoublement est très net et se fait suivant l'équation :



Il suffit d'employer la quantité théorique de potasse et de chauffer une à deux heures au bain-marie. M. Klobb a obtenu ainsi trois nouveaux termes de la série des acides $\text{C}^n\text{H}^{2n+10}\text{O}^3$, les acides méthyl, éthyl et propylphénacylacétiques. L'acide benzylphénacylacétique a été préparé de la même manière. Tous ces acides cristallisent bien, ils se subliment sans décomposition. Cette réaction est tout à fait semblable à celle qui a déjà permis à l'auteur de préparer l'acide phénacylacétique (benzoylpropionique) en partant de l'acide phénacylcyanacétique :



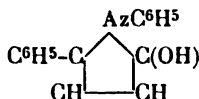
En faisant réagir la phénylcarbimide sur l'acide benzoylpropionique, $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, M. Klobb a obtenu, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, d'après les recherches de M. Haller, 1° un anhydride acide, 2° l'anilide $\text{C}^6\text{H}^5\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-AzHC}^6\text{H}^5$. Mais dans ce cas particulier, l'action déshydratante de l'isocyanate de phényle ne se borne pas là, et on obtient en même temps un troisième corps qui répond à la formule :



L'anhydride est brun, visqueux, incristallisable, sous l'influence

de l'eau bouillante, il produit petit à petit l'acide primitif et incolore qui fond à 116°.

L'anilide est en petites lamelles blanches, fusible à 146°. Quant au corps $C^{16}H^{13}AzO$, il cristallise en petites aiguilles d'un beau jaune orangé, fusibles à 188°. On peut provisoirement lui attribuer une formule telle que :

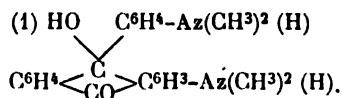


qui en fait un diphényloxyrrhol.

MM. HALLER et MULLER ont repris leurs expériences ébullioscopiques (1) relatives aux couleurs du triphénylméthane et que M. Miolati (2) ne semblait pas pouvoir confirmer en ce qui concerne la parafuchsine.

Avec un autre thermomètre, construit par Baudin, ils ont trouvé les mêmes résultats qu'en 1895, c'est-à-dire qu'à la dilution de 0,1 de molécule par litre, les trois couleurs étudiées (chlorhydrates de rosaniline, violet de Paris et rhodamine) se comportent comme des molécules non dissociées. A des concentrations plus fortes, l'ébullioscopie indique même la formation de complexes. Dans les liqueurs plus diluées, il semble y avoir ionisation ou hydrolyse sans que, pour la parafuchsine et le violet, on puisse décider entre les deux ordres de dissociation. Quant à la rhodamine, l'hydrolyse est démontrée nettement par la conductibilité, ainsi que les auteurs l'ont déjà annoncé (3).

MM. HALLER et GUYOT décrivent la préparation et les propriétés du tétraméthylamidophénylanthranol :



L'analyse de ce produit, son mode de formation par oxydation de l'anthranol correspondant et son poids moléculaire déterminé au sein du benzène par la méthode cryoscopique de Raoult sont d'accord avec la formule précédente, mais que ce corps diffère

(1) *Comptes rendus*, 1895, t. 120, 410.

(2) *Berichte*, 1895, t. 28, p. 1697.

(3) Association française pour l'avancement des sciences (*Congrès de Bordeaux*, 1895, t. 1, p. 246).

dans toutes ses propriétés de la base du vert phtalique décrite par Fischer, et que ce savant considère également comme du tétraméthylthydiamidophényloxanthranol.

M. MULLER insiste sur les inconvénients que présentent au chimiste les définitions trop peu précises ; tel est le cas du mot *normal* dans l'expression liqueur normale ou solution normale. M. Muller propose de désigner *dans tous les cas*, avec la majorité des chimistes, sous le nom de *liqueur normale* la solution qui renferme une *molécule-gramme* dissoute dans un litre (c'est-à-dire les poids représentés par les formules HCl , H^2SO^4 , H^3PO^4 , AgAzO^3 ...).

Après discussion, la section adopte cette proposition à l'unanimité.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 61. — Sur quelques appareils gradués ; par M. HÉMOT.

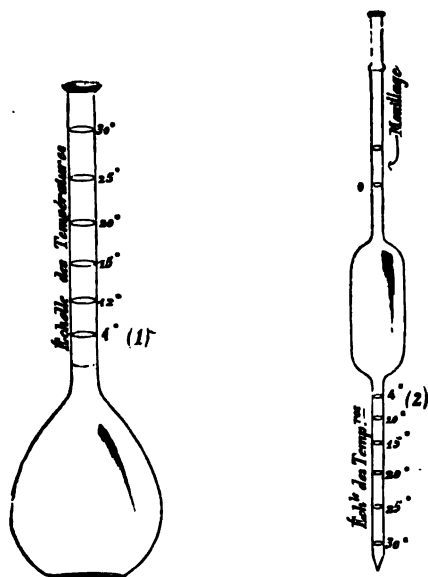
Lors du congrès de *Chimie appliquée*, la question du jaugeage et de la graduation des instruments a été soumise à la discussion, M. Dupont ayant proposé de rapporter tous les instruments jaugés au *litre métrique*, c'est-à-dire 1000 grammes d'eau distillée (à la température de $+ 4^\circ$ et dans le vide). Ce litre pesé dans l'air avec des poids en laiton contient :

Eau distillée à $+ 4^\circ$	998,877 ^{gr}
— à $+ 15^\circ$	998,081
— à $+ 20^\circ$	997,182
— à $+ 30^\circ$	994,723

Je me suis préoccupé de fournir aux physiciens et aux chimistes des instruments réalisant l'économie de temps nécessaire aux pesées pour passer d'une mesure graduée à $+ 4^\circ$ à celles faites à d'autres températures.

Pour arriver à ce but, j'indique sur un litre normal bien construit, avec toutes les corrections de la physique, c'est-à-dire en tenant compte de la pression, de la température et même de l'état

hygrométrie par rapport au poids d'un litre d'air, ainsi que du volume des poids en correction positive, j'indique les augmentations de volume, comme le montre la figure 1, pour les températures de $+4$ à $+30^{\circ}$ et cela par une série de traits circulaires disposés de trois en trois degrés pour les litres, de cinq en cinq degrés pour les demi-litres, etc.



Partant des mêmes principes, il devient possible de construire des pipettes entre deux traits (*fig. 2*), dont les traits marqués 4° et 4° indiquent le volume exact et les traits inférieurs la quantité qu'il faudrait ajouter par rapport aux températures indiquées, 4, 10, 15, 18, 20, 23, 25, 28, 30. De plus, le trait A indique d'une très bonne approximation *moyenne*, par rapport au temps d'écoulement, le mouillage ; c'est-à-dire que le volume compris entre le trait 4° et le trait A compense la quantité d'eau restant attachée aux parois de la pipette, quand elle s'écoule dans la position verticale.

Je pense que ces nouvelles pipettes seront très appréciées quand elles seront faites pour 500, 1000 et 2000 grammes, munies d'un bon robinet en haut ou en bas et montées sur un support suffisamment lourd pour être bien stable. Il est bien entendu que ces nouvelles mesures peuvent se faire depuis 1 jusqu'à 2000 centimètres cubes.

N° 62. — Synthèse de l'alumine cristallisée par l'action du chlore sur un aluminat alcalin; par M. H. LOYER.

La reproduction du corindon qui a été si complètement réussie par MM. Saint-Claire Deville et Caron en 1858 et qui a fourni de très beaux échantillons de rubis dans les expériences de MM. Fremy et Feil et de MM. Fremy et Verneuil ne semble plus pouvoir être réalisée avec plus de succès qu'elle ne l'a été par ces éminents chimistes.

Aussi le but poursuivi dans la présente note n'est pas de proposer une méthode préférable à celles qui sont connues pour obtenir l'alumine cristallisée. Il a simplement celui de décrire une réaction nouvelle, très simple, et permettant de préparer ce sesquioxyde en cristaux hexagonaux très nets et pouvant être examinés à un faible grossissement du microscope.

On sait que M. Debray a préparé du corindon en faisant passer un courant lent d'acide chlorhydrique sur de l'aluminat de soude chauffé au rouge (1).

Il m'a semblé intéressant d'examiner si le chlore, réagissant à la même température sur le même composé, aurait le pouvoir minéralisateur de l'acide chlorhydrique. J'ai donc fait passer un courant lent de chlore, pendant quatre ou cinq heures, dans un tube de porcelaine de 2 centimètres de diamètre intérieur, contenant 50 grammes d'aluminat de soude, et dans une autre expérience 50 grammes d'aluminat de potasse, additionnés d'un peu de chromate de potasse (1 0/0).

Dans les deux cas, j'ai noté un dégagement abondant et continu d'oxygène et le tube, brisé après refroidissement, a été trouvé contenant une masse rose cristallisée qui, examinée au microscope, apparut formée de petits cristaux tabulaires hexagonaux colorés en rose, quelquefois en vert (2), et plus rarement en bleu. Ces cristaux sont insolubles dans les acides chlorhydrique et azotique et possèdent une densité supérieure à celle de l'iodure de méthylène.

(1) H. DEBRAY, *Comptes rendus*, t. 52, p. 985.

(2) Les cristaux verts qui présentent la forme hexagonale et qui tombent avec les cristaux roses au fond d'un tube contenant de l'iodure de méthylène sont de l'oxyde de chrome cristallisé. Je m'en suis assuré en faisant la perle de sel de phosphore qui, avec ces cristaux, donne la coloration de chrome beaucoup plus intense que celle obtenue avec un rubis naturel fortement coloré en rouge par des traces de sel de chrome:

La réaction qui a donné naissance à ce rubis me paraît être la suivante :



J'ai constaté la présence du chlorure de sodium dans les eaux de lavage de l'alumine ainsi produite.

L'aluminate alcalin avait été obtenu en chauffant 100 grammes d'alumine hydratée avec 30 grammes d'alcali au rouge dans un creuset de terre, puis la masse avait été reprise par l'eau et la solution aqueuse de l'aluminate avait été évaporée. Le résidu de l'évaporation, calciné au rouge, a subi l'action du chlore comme il a été dit.

Dans une autre série d'expériences, j'ai employé les aluminates alcalins du commerce, calcinés avant d'être soumis à l'action du chlore. J'ai obtenu des résultats analogues aux précédents.

Mon collègue, M. Waydelich, m'a prêté fort gracieusement un utile concours.

(Travail fait au laboratoire de chimie appliquée
de la Faculté des sciences.)

N° 63. — Sels haloïdes doubles de plomb et d'ammonium ; par M. H. FONZES-DIACON.

Les sels haloïdes des métaux proprement dits peuvent s'unir aux sels haloïdes des métaux alcalins ou alcalino-terreux en donnant naissance à des sels haloïdes doubles.

Bomslordf (1), Boullay (2) et tout dernièrement Remsen (3) ont comparé ces sels doubles aux sels oxygénés, le chlorure métallique jouant le rôle acide vis-à-vis du chlorure alcalin à fonction basique.

Remsen a de plus formulé une loi qui régirait le rapport moléculaire dans lequel l'haloïde acide pourrait s'unir à l'haloïde basique. Cette loi, basée sur l'examen de plus de quatre cents exemples, est la suivante : « Quand un haloïde d'un élément métallique se combine avec un haloïde d'un métal alcalin pour former un sel double, le nombre de molécules du sel alcalin qui s'ajoute à une molécule de l'autre haloïde n'est jamais plus grand, et est généralement plus petit que le nombre d'atomes hlogénés contenus dans ce dernier. »

(1) BOMSDORF, *Ann. Chim. Phys.*, t. 34, p. 142, 1827.

(2) BOULLAY, *Ann. Chim. Phys.*, t. 34, p. 337, 1827.

(3) REMSEN, *Am. chem. Journ.*, t. 11, p. 201 ; t. 14, p. 81.

Remsen admet pourtant que les sels doubles haloïdes renfermant des sels halogénés ammoniacaux peuvent souvent faire exception à cette règle, bien que quelques-uns s'y conforment, et il explique cette exception par un pouvoir particulier de l'azote.

Cette explication ne m'a pas paru très satisfaisante, car lorsque l'azote figure dans un sel ammoniacal, toutes ses valences sont satisfaites et ce sel doit jouer, vis-à-vis des haloïdes acides, le même rôle qu'un sel haloïde alcalin quelconque.

Guidé par cette manière de voir, j'ai entrepris des recherches sur la constitution des corps formés par l'union des sels haloïdes du plomb et des sels haloïdes ammoniacaux, et j'ai pu constater que dans les nombreux sels doubles que j'ai obtenus elle répondait à la loi de Remsen.

Les haloïdes du plomb se dissolvent directement dans des dissolutions plus ou moins concentrées d'haloïdes ammoniacaux. Par refroidissement, les liqueurs laissent déposer des sels doubles bien cristallisés, dont la constitution varie suivant les conditions de l'opération.

Mais ces cristaux prennent généralement naissance au sein de dissolutions très concentrées, et les eaux-mères qui les imprègnent abandonnent, par le moindre abaissement de température, les sels dont elles sont surchargées. Le dépôt cristallin ainsi obtenu n'est donc qu'un mélange de plusieurs sels, et c'est sans doute à cette cause d'erreur qu'il faut attribuer les formules si complexes que l'on a données à beaucoup de ces composés.

L'étude de la dissociation d'un de ces sels doubles faite par Ditte (1) m'a fourni un moyen simple et absolument général de purification de ces corps. Ce savant a dressé une table des quantités d'iodure de potassium qui, pour un litre d'eau, limitent la dissociation de l'iodure double de plomb et de potassium à diverses températures ; or si l'on examine ces poids, on constate qu'ils sont bien inférieurs à ceux qui seraient nécessaires pour saturer une même quantité d'eau dans les mêmes conditions de température.

Donc le sel double, qui ne peut être lavé par l'eau sans décomposition, peut l'être par une dissolution très faible de l'haloïde ammoniacal employé, et on substituera ainsi à une eau-mère saturée une eau-mère faiblement chargée et n'abandonnant aucun excès de sel par refroidissement. Les cristaux de sel double ainsi purifiés seront soigneusement essorés et desséchés.

(1) DITTE, *Comptes rendus*, t. 92, p. 1343.

L'examen microscopique montre alors que le dépôt cristallin est parfaitement homogène et peut être soumis à l'analyse.

Analyse. — Le plomb y a été dosé par la transformation directe du sel double en sulfate de plomb et d'ammonium et calcination au rouge sombre du résidu pour en chasser le sulfate ammonique.

L'ammoniaque, déplacée par la potasse, a été recueillie dans une solution titrée d'acide sulfurique à l'aide de l'appareil d'Aubin, parcouru par un lent courant d'air.

Les halogènes ont pu être dosés facilement et rigoureusement grâce à la propriété générale que présentent ces sels doubles de se dissoudre sans résidu dans la potasse en donnant une liqueur qui, par l'acide acétique, précipite d'abord par formation d'hydrate de plomb, mais redevient limpide par un excès d'acide.

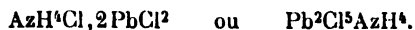
Dans une portion de cette liqueur on peut doser le poids total des halogènes à l'état de précipité argentique, et dans l'autre portion, après l'avoir traitée par l'hydrogène sulfuré pour précipiter tout le plomb, on fait un dosage volumétrique des halogènes d'où on déduit le poids d'argent. Connaissant la somme $\text{ClAg} + \text{BrAg}$, par exemple, et le poids correspondant d'argent, un simple calcul algébrique permet de déterminer le poids de chacun des éléments rentrant dans la composition du corps.

I. — *Chlorure d'ammonium et sels haloïdes du plomb.*

A. *Chlorure d'ammonium et chlorure de plomb.* — Le chlorure de plomb se dissout facilement dans des solutions chaudes de chlorure ammonique. André (1) a signalé toute une série de sels doubles provenant de l'union de ces sels haloïdes dans des rapports moléculaires excessivement complexes.

Dans des conditions semblables, je n'ai pu obtenir que deux sels doubles bien définis dont les formules simples sont en accord avec la loi de Remsen.

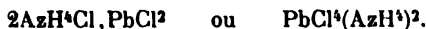
a) Du chlorure de plomb dissous dans une solution chaude de chlorure ammonique à 300/1000° donne une liqueur qui, par lent refroidissement, abandonne un dépôt cristallin de sel double impur. Ces cristaux, purifiés comme je l'ai indiqué dans la première partie de ce travail, répondent à la formule :



Ils appartiennent au système clinorhombique ; l'eau les dissocie ; les acides forts et la potasse les dissolvent facilement.

(1) ANDRÉ, *Comptes rendus*, t. 93, p. 435.

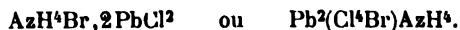
b) Avec des dissolutions plus riches en chlorure ammonique, 1000/1000°, on obtient un dépôt de lamelles irisées qui, après purification, répondent à la formule :



Elles appartiennent au système quadratique. L'eau, les acides forts, la potasse se comportent vis-à-vis de ce sel et de tous les sels haloïdes doubles d'une façon identique à celle que nous avons indiquée au sujet du composé précédent.

Randall (1) avait déjà isolé ces deux composés et avait émis l'opinion que les sels obtenus par André devaient être des mélanges complexes ne répondant pas à des formules bien définies.

B. *Chlorhydrate d'ammoniaque et bromure de plomb.* — Le chlorhydrate d'ammoniaque s'unit au bromure de plomb; mais, dans tous les cas, je n'ai pu isoler qu'un sel double bien défini répondant à la formule simple :



Il se présente sous forme de cristaux prismatiques ou de tables losangiques appartenant au système orthorhombique.

Sa constitution obéit à la loi de Remsen.

C. *Chlorure d'ammonium et iodure de plomb.* — Diverses combinaisons de ces sels sont citées dans la littérature chimique du plomb. Voelckel a isolé le composé $\text{PbI}^2.3\text{AzH}^4\text{Cl}$ et Poggiale (3) le composé $\text{PbI}^2.4\text{AzH}^4\text{Cl}. \text{H}^2\text{O}$.

Je n'ai pu obtenir par l'union directe de ces deux haloïdes que deux combinaisons dont l'une, déjà connue, ne contient pas d'ammoniaque.

a). Les dissolutions d'iodure de plomb dans le chlorure ammonique laissent déposer, par un très lent refroidissement, d'abord des aiguilles jaune soufre et ensuite des aiguilles d'un jaune plus pâle.

Les premières étant moins solubles que les secondes, on peut, par une série de redissolutions partielles, les obtenir dans un état suffisant de pureté; on constate alors qu'elles ne renferment pas d'ammoniaque. Ce sel est un chloroiodure de plomb hydraté répondant à la formule :



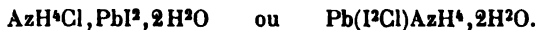
(1) RANDALL, *Am. chem. Journ.*, t. 15, p. 494.

(2) WOELCKEL, *Dictionnaire de Wurtz et Encyclopédie chimique*.

(3) POGGIALLE, *Encyclopédie chimique*.

Il cristallise en longues aiguilles appartenant au système clinorhombique. Par la chaleur il perd son eau de cristallisation et prend une teinte jaune d'or. Abandonné à l'air humide, il fixe de nouveau l'eau de cristallisation.

b) Les eaux mères, débarrassées du chloriodure, laissent déposer les aiguilles jaunes pâles; purifiées soigneusement, elles répondent à la formule :



Cette constitution rappelle celle que Herty attribue au sel double $\text{PbI}^2 \cdot \text{KI} \cdot \text{H}^2\text{O}$.

Ces aiguilles sont clinorhombiques; elles se déshydratent à 100° en prenant une teinte plus foncée et reprennent facilement leur eau de cristallisation quand on les abandonne à l'air humide.

D. *Chlorure d'ammonium et fluorure de plomb*. — Une dissolution très concentrée de chlorure ammonique dissout, après ébullition prolongée, une faible quantité de fluorure de plomb. Par refroidissement lent, il se forme au sein de la liqueur des lamelles nacrées en petite quantité.

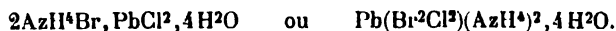
Recueillies et purifiées, ces lamelles ne présentent pas la constitution d'un sel double, mais bien celle d'un chlorofluorure de plomb anhydre PbF^1Cl , cristallisant dans le système quadratique. Ce corps avait déjà été isolé par Berzélius, mais à l'état de poudre amorphe, tel d'ailleurs qu'on peut l'obtenir en le précipitant des eaux-mères par un grand excès d'eau.

II. — *Bromure d'ammonium et sels haloïdes du plomb*.

A. *Bromure d'ammonium et chlorure de plomb*. — Le chlorure de plomb se dissout facilement dans les solutions de bromure ammonique; deux sels haloïdes doubles peuvent prendre naissance suivant l'état de plus ou moins grande concentration des liqueurs.

a) Une solution saturée à froid 650/1000° de bromure ammonique dissout le chlorure de plomb, et, par refroidissement lent, la liqueur laisse déposer des aiguilles blanches, clinorhombiques, formant un feutrage épais au fond du ballon.

Ces aiguilles purifiées et desséchées sur des plaques de porcelaine poreuse répondent à la formule :

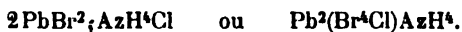


La constitution de ce sel double est donc analogue à celle que Ditte (1) attribue au composé $2\text{KI}.\text{PbI}^2.4\text{H}^2\text{O}$, et à celle que Mosnier (2) attribue au composé $2\text{NaI}.\text{PbI}^2.4\text{H}^2\text{O}$.

Il se comporte vis-à-vis de l'eau, de la potasse et des acides forts, comme les composés précédemment étudiés.

b) Le chlorure de plomb se dissout en plus grande quantité dans une solution concentrée et bouillante de bromure ammonique, 1000/1000°. Par refroidissement lent de la liqueur filtrée, il se forme un dépôt abondant de lamelles irisées, qui, recueilli avec tous les soins déjà indiqués pour assurer sa pureté, est constitué par de grandes tables quadratiques, à éclat nacré, au toucher onctueux.

C'est là un nouveau sel double répondant à la formule :

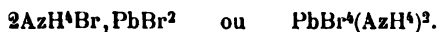


Donc l'union directe du bromure d'ammonium et du chlorure de plomb donne naissance à deux sels doubles haloïdes mixtes répondant à la loi de Remsen.

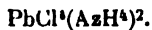
B. *Bromure d'ammonium et bromure de plomb.* — L'action du bromure de plomb sur le bromure d'ammonium a été étudiée par André (3) qui a isolé quelques sels doubles à formules très complexes, mais n'ayant aucune analogie avec celles qu'il attribue aux chlorures doubles de plomb et d'ammonium.

J'ai encore obtenu deux sels doubles bien différents et à structure moléculaire simple.

a) Si l'on fait dissoudre du bromure de plomb dans des solutions peu concentrées de bromure ammonique, 650/1000, en ayant soin de ne pas saturer la liqueur de bromure de plomb pour éviter la formation du second composé, on obtient, après un certain temps, de belles aiguilles blanches, enchevêtrées, répondant à la formule :



Elles correspondent au composé chloré déjà isolé :



b) On obtient un deuxième composé quand on opère en solution concentrée 1200/1000 de bromure ammonique.

(1) DITTE, *Ann. Chim. Phys.*, t. 22, p. 559.

(2) MOSNIER, *Bull. Soc. chim.*, t. 13-14, 1865.

(3) ANDRÉ, *Comptes rendus*, t. 96, p. 436; *Ann. Chim. Phys.*, t. 7, p. 408.

Les liqueurs abandonnent par refroidissement de belles lamelles irisées, offrant l'aspect et le toucher onctueux de l'acide borique.

Ces lamelles, en tables rectangulaires, appartiennent au système quadratique, elles sont anhydres et répondent à la formule :



Elles ont donc une constitution identique à celle du composé analogue :

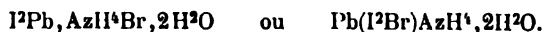


C. — *Bromure d'ammonium et fluorure de plomb.* — Les dissolutions très concentrées de bromure ammonique dissolvent une petite quantité de fluorure de plomb. Je n'ai pu observer la formation d'aucun composé cristallisé, comme avec le chlorure ammonique, toutefois les liqueurs traitées par une grande quantité d'eau laissent déposer une poudre blanche, constituée par du fluobromure de plomb amorphe : PbFIBr , analogue au composé cristallisé déjà isolé : PbFICl .

D. — *Bromure d'ammonium et iodure de plomb.* — L'iodure de plomb est très soluble dans les solutions de bromure ammonique, et, suivant l'état de concentration des liqueurs, deux sels doubles peuvent prendre naissance.

a) Si la dissolution de bromure ammonique est peu concentrée (300/1000*), on obtient par refroidissement un dépôt de longues aiguilles, à peine colorées en jaune, formant un feutrage emprisonnant les eaux-mères.

Ces aiguilles, après purification, répondent à la formule :



J'ai déjà obtenu le composé semblable :



Herty a isolé un iodure double de formule analogue :



Hantz a obtenu le composé

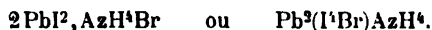


Ce sel double mixte perd facilement son eau de cristallisation et devient alors jaune d'or; il la reprend d'ailleurs avec la plus grande facilité. L'eau le dissocie avec formation de lamelles hexagonales

d'iodure de plomb. Il est soluble dans la potasse et les acides forts. Il cristallise dans le système clinorhombique.

b) L'iodure de plomb se dissout avec une plus grande facilité dans des solutions plus concentrées de bromure ammonique (1000/1000^e), et par refroidissement les liqueurs laissent déposer de belles lamelles jaunes à éclat nacré.

C'est un nouveau sel double répondant à la formule :



Il cristallise en lamelles appartenant au système quadratique, il présente donc la même structure cristalline et la même constitution chimique que les composés déjà isolés :



Sous l'influence de la lumière, il subit une légère décomposition. L'eau, la potasse, les acides forts, ont la même action sur lui que sur le composé précédent.

III. — Iodure d'ammonium et sels haloïdes de plomb.

On trouve signalés dans la littérature chimique du plomb plusieurs iodures doubles de plomb et d'ammonium.

Ditte, dans ses recherches sur les combinaisons de l'iodure de plomb et des iodures alcalins, a obtenu le composé $\text{PbI}^2.2\text{KI}.4\text{H}^2\text{O}$ et en donne l'analyse.

Après avoir étudié la dissociation de ce composé par l'eau, il ajoute : « Des phénomènes absolument identiques se produisent quand on remplace l'iodure de potassium par ceux de sodium et d'ammonium. Ici encore, il peut se former des combinaisons à équivalents égaux des deux sels mis en présence. » S'en suit-il qu'il ait isolé $\text{PbI}^2.\text{AzH}^4\text{I}.4\text{H}^2\text{O}$. Aucune analyse ne confirme ce fait.

Field (2) et Mosnier (3), qui ont étudié les iodures doubles de plomb et d'ammonium, citent ce sel double comme ayant été isolé par Ditte, mais ne paraissent pas l'avoir obtenu eux-mêmes.

Dans mes recherches, et en variant les expériences de toutes les façons possibles, je n'ai jamais pu obtenir que le composé :



Ce sel double qui se présente en longues aiguilles jaunes, appar-

(1) DITTE, *Comptes rendus*, t. 92, p. 1343.

(2) FIELD, *Chem. Soc.*, t. 63, p. 540.

(3) MOSNIER, *loc. cit.*

tenant au système clinorhombique, se forme, comme l'a fait observé Field, toutes les fois qu'on fait réagir un haloïde quelconque du plomb sur l'iodure d'ammonium.

Sa décomposition par l'eau est une véritable dissociation suivant la loi de Ditte. C'est ainsi qu'à 18°,4, la décomposition s'arrête quand la liqueur renferme 62^{gr},7 pour mille d'iodure d'ammonium.

Ce sel double, qui est immédiatement décomposé par l'eau, n'est pas décomposé à froid, par des solutions d'autres haloïdes ammoniacaux ou d'haloïdes alcalins, mais des solutions de sels oxygénés le dissocient immédiatement, quelle que soit leur concentration.

Il se dissout dans des solutions chaudes des haloïdes ammoniacaux, et, par refroidissement, la liqueur laisse déposer un nouveau sel double dans lequel l'iodure d'ammonium a été remplacé par l'haloïde ammoniacal en dissolution.

C'est ainsi que l'iodure double $3\text{PbI}^2.4\text{AzH}^4\text{I}.6\text{H}^2\text{O}$ dissous dans une solution chaude de bromure ammonique, donne une liqueur qui, par refroidissement, laisse déposer le composé $\text{PbI}^2.\text{AzH}^4\text{Br}.2\text{H}^2\text{O}$, alors que, dissous dans du chlorure ammonique, c'est le composé $\text{PbI}^2.\text{AzH}^4\text{Cl}.2\text{H}^2\text{O}$ qui se forme.

Ces deux nouveaux sels, dissous dans l'iodure ammonique régénèrent d'ailleurs le composé primitif $3\text{PbI}^2.4\text{AzH}^4\text{I}.6\text{H}^2\text{O}$.

Donc, quel que soit l'haloïde plombique réagissant sur l'iodure d'ammonium, il se forme d'abord de l'iodure de plomb, qui, une fois formé, s'unit toujours à l'haloïde ammoniacal dont la masse en présence est la plus considérable.

IV. — *Fluorure d'ammonium et sels haloïdes du plomb.*

Je n'ai pu constater, du moins dans les conditions où j'ai opéré, la formation d'aucun composé nouveau par union de ces deux haloïdes, le fluorure d'ammonium se décomposant facilement à l'ébullition en attaquant les récipients dans lesquels se fait l'opération.

Conclusions.

Les sels haloïdes doubles que j'ai pu isoler dans le courant de ce travail répondent tous à la loi de Remsen.

Comme il est impossible de fixer la position respective des halogènes dans la constitution des sels doubles mixtes, je pense qu'il convient d'écrire leur formule en groupant ces éléments halogénés, qui jouent alors le même rôle *unissant* que l'oxygène dans le plomate de potassium PbO^2K^2 .

C'est rapprocher les sels haloïdes doubles des oxyels, comme

le voulait Boullay en créant les types chlorosels, bromosels, iodosels.

Mais aux oxysels correspondent des oxacides, aux chlorosels doivent correspondre des chloroacides et en effet j'ai pu trouver dans la littérature chimique toute une série de ces composés acides dont la formule correspond aux divers types des sels que j'ai pu isoler.

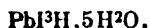
Le plus simple de ces types répond à la formule :



Les corps suivants s'y rattachent :



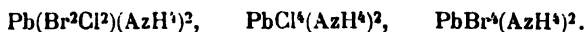
L'acide type a été isolé par Ditte :



Un deuxième type :



comprend les corps suivants :



Lassaigne a obtenu un iodhydrate d'iodure de plomb répondant à la formule :

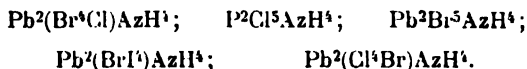


dont se rapproche le composé $HgCl^4H^2$ de Ditte.

Le groupe le plus important se rattache au type :



Il comprend les sels suivants :



Aucun acide du plomb répondant à la formule Pb^2X^5H n'a été isolé, mais, parmi les chlorhydrates de chlorure de mercure étudiés par Ditte, on trouve le composé analogue :



qui peut être considéré comme l'acide type de cette série.

Enfin un dernier groupe comprend un seul corps à formule assez complexe :



dont nous rapprocherons le chloroacide encore isolé par Ditte :



Il me semble que ces rapprochements entre halosels et haloacides d'un même métal ou de métaux de la même famille apportent quelque confirmation à la théorie des chloro, bromo, iodosels émise par Boullay et soutenue par Remsen.

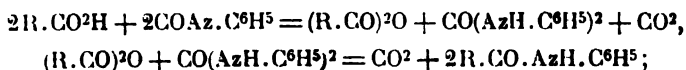
Il ressort encore de ces recherches que le fluorure de plomb ne se combine pas directement aux sels haloïdes ammoniacaux, mais qu'il leur cède un atome de fluor et le remplace par un atome de l'halogène uni à l'ammonium, en donnant les composés



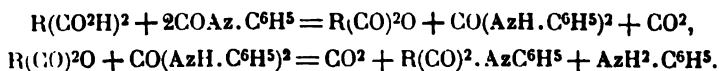
(Travail fait dans les laboratoires de l'École supérieure de pharmacie de Montpellier. — Thèse de pharmacien supérieur.)

N° 64. — Action de l'isocyanate de phényle sur quelques acides-éthers ; par M. E. LAMBLING.

On sait qu'à une température relativement basse, l'isocyanate de phényle agit vis-à-vis des acides comme un déshydratant. Il se forme l'anhydride correspondant et de la diphénylurée, en même temps qu'il se dégage de l'acide carbonique. A une température plus élevée, la diphénylurée formée réagit sur l'anhydride en donnant naissance à une anilide et à de l'acide carbonique. Cette réaction très intéressante a été étudiée par M. A. Haller(1) sur un certain nombre d'acides, et notamment sur les acides benzoïque, toluïque, méthoxybenzoïques ortho et para, succinique, ortho et métaphthaliques, qui ont donné, tantôt l'anhydride, puis l'anilide, tantôt au contraire, d'emblée, l'anilide. Les deux phases de la réaction peuvent se traduire par les équations que voici pour les acides monobasiques :



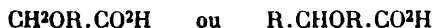
et pour les acides dibasiques :



Dans ces dernières réactions, il se forme en même temps de l'aniline.

(1) A. HALLER, *Comptes rendus*, t. 114, p. 1326; t. 115, p. 19; t. 116, p. 121.

Avec les deux camphorates acides de méthyle α et β , M. A. Haller a obtenu des anhydrides-éthers. C'est cette dernière réaction que nous avons essayé d'étendre à des alcoyloxyacides de la forme :



dans le but d'obtenir les anhydrides correspondants, composés pour lesquels on ne connaît encore aucun mode d'obtention général.

Les acides sur lesquels la réaction a été essayée sont les acides méthoxyl-, éthoxyl-, phénoxy-, tymoxyl- et eugénoxylacétique et l'acide α -phénoxypropionique. Il a été fait en outre un essai avec un acide acylé, l'acide benzoyllactique.

Acide méthoxylacétique $\text{CH}^3\text{O}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$. — L'acide employé passait à la distillation entre 126 et 130° sous la pression de 45 à 55 millimètres. Sous la pression ordinaire, il bouillait à 203-204°. Mêlé à l'isocyanate de phényle, il s'échauffe et le dégagement d'acide carbonique commence aussitôt, mais il reste très paresseux. On chauffe au bain d'huile à 130° jusqu'à cessation du dégagement d'acide carbonique. Après refroidissement, le liquide brun obtenu est traité d'abord par l'éther de pétrole froid qui enlève un peu d'isocyanate non entré en réaction, puis par le même véhicule à chaud. On obtient ainsi, par évaporation de ces extraits, un résidu huileux qui se transforme lentement en un amas d'aiguilles incolores. Purifiées par cristallisation dans l'éther de pétrole, ces aiguilles fondent à 58°; elles sont solubles dans l'eau chaude qui les abandonne par le refroidissement, en aiguilles microscopiques, solubles aussi très facilement dans l'alcool, l'éther et le chloroforme froids. Ce corps représente la *méthoxylacétanilide*. L'analyse donne en effet :

	Trouvé.				Calculé pour $\text{C}^9\text{H}^{11}\text{AzO}^2$.
	I.	II.	III.	IV.	
Carbone.....	65.48	65.39	"	"	65.45
Hydrogène.....	6.74	6.46	"	"	6.66
Azote.....	"	"	8.61	8.75	8.48

De plus, bouilli avec un mélange de lessive de soude et de chloroforme, il donne, comme l'acétanilide, l'odeur de phénylcarbamine.

Le liquide restant, additionné d'un mélange d'éther et d'éther de pétrole, se dissout entièrement, puis, au bout de quelques heures,

il se dépose un peu de diphénylurée, reconnaissable à son point de fusion (236°) et à l'odeur de carbanile qu'elle développe lorsqu'on la calcine. Le liquide filtré fournit encore, par évaporation, une certaine quantité d'anilide sous la forme d'une huile qui, souvent, cristallise très lentement, mais qui se prend très rapidement en masse, en présence d'un peu d'anilide cristallisée. On peut aussi distiller cette huile dans le vide. Elle passe presque entièrement à 4 centimètres de pression, entre $185-188^{\circ}$, et la cristallisation déjà commencée dans l'allonge se communique bientôt, avec échauffement sensible, à toute la masse distillée.

Comme cette anilide n'a pas encore été décrite, nous l'avons d'autre part préparée directement par l'action de l'acide sur l'aniline à 150° . Le produit ainsi obtenu fond à 58° et donne à l'analyse :

	I.	II.
Carbone.....	65.29	"
Hydrogène.....	6.55	"
Azote.....	"	8.49

La réaction a donc passé d'emblée à la phase de l'anilide. Quant à la petite quantité de diphénylurée obtenue, sa présence s'explique par ce fait que l'acide méthoxylacétique est difficile à obtenir absolument exempt d'eau et, d'autre part, que souvent l'isocyanate de phényle contient lui-même un peu de diphénylurée, si l'on n'a pas soin de le redistiller fréquemment.

Dans le but de modérer la réaction, on a abandonné le mélange des deux corps à la température ordinaire pendant quinze jours, puis on a épuisé la masse par l'éther de pétrole à froid. L'évaporation spontanée de ce véhicule a fourni des quantités considérables de méthoxylacétanilide. Aucune autre substance n'a pu être isolée, sauf un peu de diphénylurée et une résine brunâtre en très petite quantité.

Acide éthoxylacétique $C^2H^5O.CH^3-CO.OH$. — L'acide employé bouillait à $205-208^{\circ}$ (corr.) et sous pression réduite (4 centimètres), il passait entièrement à $128-130^{\circ}$. L'opération est conduite à chaud comme pour l'acide méthylé, mais l'éther de pétrole et le mélange d'éther et d'éther de pétrole ne fournissent ici que des résidus huileux, qu'il est impossible de faire cristalliser même à -18° . Finalement, après avoir éliminé la diphénylurée comme il a été dit plus haut, on distille l'huile obtenue dans le vide. Par deux rectifications on obtient une fraction importante qui passe à 185° dans l'intervalle d'un degré, sous la pression de 35 millimètres. C'est une

huile jaunâtre, qui donne la réaction de la phénylcarbylamine et présente la composition de l'éthoxylacétanilide.

	Trouvé.			Calculé pour $C^{10}H^{13}AzO^2$.
	I.	II.	III.	
Carbone.....	66.21	"	"	67.03
Hydrogène.....	6.80	"	"	7.27
Azote.....	"	8.08	8.02	7.82

Cette anilide, qui n'a pas été décrite, est identique au produit que l'on obtient en chauffant l'acide et l'aniline à 150° pendant quelques heures. Le produit de cette réaction, distillé dans le vide, fournit une fraction importante passant à 185° sous la pression de 4 centimètres et qui donne à l'analyse :

	I.	II.
Carbone.....	67.18	"
Hydrogène.....	7.55	"
Azote.....	"	7.98

Acide phénoxyacétique $C^6H^5O.CH^2-CO.OH$. — On chauffe pendant une heure et demie une molécule d'acide (fondant à 94°) avec une molécule d'isocyanate. La réaction commence déjà à 50-55°, mais elle est très paresseuse. On pousse donc la température jusqu'à 110°. La masse, de consistance cireuse, obtenue par refroidissement, est lavée d'abord à l'éther de pétrole froid qui enlève un peu d'isocyanate non entré en réaction, puis traitée par l'alcool bouillant. Tout se dissout et, par refroidissement, il se dépose de très belles aiguilles, parfois de plus d'un centimètre de long, fusibles à 99° et présentant les propriétés de *phénoxyacétanilide* décrite par Fritsche(1). Ce corps donne la réaction de la phénylcarbylamine et contient :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{14}H^{13}AzO^2$.
	I.	II.	
Carbone.....	73.96	"	64.01
Hydrogène.....	5.77	"	5.73
Azote.....	"	6.21	6.17

Les eaux-mères alcooliques concentrées fournissent en outre une petite quantité de diphénylurée.

On essaie alors de modérer la réaction en ne chauffant qu'à 50° les substances diluées dans deux à trois fois leur poids d'éther, ou

(1) FRITSCHÉ, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 20, p. 269.

encore en abandonnant pendant trente jours, à la température ordinaire, le mélange des deux corps. Il faut, dans ce cas, opérer sur l'acide fondu et pulvérisé, afin qu'il occupe un volume moins considérable et puisse ainsi être mêlé à l'isocyanate. Mais on n'obtient encore que l'anilide.

Acide thymoxylacétique $C^{10}H^{13}O.CH^2-CO.OH$. — L'acide employé fondait à 145° . Le dégagement d'acide carbonique est déjà visible à 40° , mais ne se fait activement que vers 90° . Après refroidissement, on traite par l'éther de pétrole qui dissout toute la masse, sauf une très petite quantité de diphenylurée, et qui, par évaporation, abandonne des cristaux jaunâtres. En faisant recristalliser ce produit dans l'éther de pétrole bouillant, on obtient des aiguilles incolores, très légères, insolubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool à chaud, beaucoup moins solubles à froid, solubles aussi dans l'éther et fondant à 81° . Ce corps est la *thymoxylacétanilide*. Elle donne la réaction de la phénylcarbylamine et contient :

	Trouvé.			Calculé pour $C^{10}H^{11}AzO^2$.
	II.	II.	III.	
Carbone.....	76.69	"	"	76.32
Hydrogène.....	7.91	"	"	7.42
Azote.....	"	4.82	4.95	4.95

Cette anilide qui n'a pas été décrite est identique au produit que l'on obtient par l'action directe de l'acide sur l'aniline à 150° . L'anilide préparée de la sorte fond à 81° et donne à l'analyse :

	I.	II.
Carbone.....	75.98	"
Hydrogène.....	7.40	"
Azote.....	"	4.93

On refait une opération à froid en laissant l'acide et l'isocyanate en contact pendant quinze jours à la température ordinaire. Au bout de ce temps, l'odeur de carbanile est encore très forte. Par un traitement méthodique à l'éther de pétrole et au carbonate de soude, on isole d'une part la majeure partie de l'acide non entré en réaction, et d'autre part une petite quantité d'un corps azoté, fondant à 81° , donnant la réaction de la phénylcarbylamine et qui est évidemment la thymoxylacétanilide.

Acide eugénoxylacétique $C^8H^3(C^8H^5)(OCH^3)OCH^2-CO^2H$. — Searbach indique comme point de fusion de cet acide $80-81^{\circ}$ et

Gassmann 75° (1). Purifié à deux reprises par dissolution dans le carbonate de soude, précipitation par l'acide chlorhydrique, puis recristallisation dans l'alcool aqueux, l'acide dont nous nous sommes servi a présenté constamment un point de fusion de 94°.

La réaction avec l'isocyanate commence déjà à froid. Le mélange mousse abondamment et s'échauffe jusqu'à 40° environ. On chauffe jusque vers 100°. Par refroidissement, on obtient une masse jaunâtre, de consistance butyreuse, que l'on épuise par l'éther de pétrole. Tout se dissout finalement, sauf une petite quantité de diphénylurée, et les liquides d'épuisement fournissent par évaporation une huile jaunâtre qui se prend lentement en un amas cristallin confus, imprégné d'une résine jaunâtre, très adhérente au produit et dont la dessiccation sur une plaque poreuse, les lavages à l'acide chlorhydrique et au carbonate de soude, ne le débarrassent qu'incomplètement. On obtient finalement, par recristallisation dans l'éther de pétrole, de petits cristaux prismatiques, encore un peu jaunâtres, fusibles à 54°, donnant la réaction de la phénylcarbylamine et contenant :

	Trouvé.		Calculé pour $C^{10}H^{10}AzO^3$.
	I.	II.	
Carbone	72.37	"	72.72
Hydrogène.....	6.79	"	6.39
Azote.....	"	4.62	4.71

Le produit obtenu est donc l'*eugénoxylacétanilide*. Cette anilide n'a pas encore été décrite, on la prépare directement par l'action de l'acide sur l'aniline. Le corps obtenu ainsi est également un peu jaunâtre ; il fond à 54° et donne à l'analyse 4,49 0/0 d'azote.

Acide α -phénoxypropionique $CH^3-CH(OC^6H^5)-CO.OH$. — L'acide employé fondait à 112-113°. On chauffe le mélange jusqu'à 120°. La masse devenue solide par refroidissement est épuisée un grand nombre de fois par l'éther de pétrole bouillant, qui fournit par évaporation spontanée des paillettes légères. Par recristallisation dans l'alcool fort, on obtient un produit tout à fait pur, fondant à 117° et qui représente l'anilide de l'acide employé. Il donne la réaction de la phénylcarbylamine et contient :

	Trouvé.			Calculé pour $C^{10}H^{12}AzO^3$.
	I.	II.	III.	
Carbone	74.76	"	"	74.69
Hydrogène.....	6.50	"	"	6.22
Azote.....	"	5.94	5.85	5.81

(1) SAARBACH, *Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 24, p. 158. — GASSMAN, *Comptes rendus*, 17 février 1896.

On obtient en outre, comme dans toutes les opérations précédentes, un peu de diphénylurée.

Cette anilide n'ayant pas été décrite, on la prépare d'autre part par l'action directe de l'acide sur l'aniline à 150°. Le produit obtenu de la sorte fond à 117° et donne à l'analyse :

	Trouvé.	
	I.	II.
Carbone	75.03	»
Hydrogène.. . . .	6.28	»
Azote.	»	5.70

Une opération faite en laissant en contact l'acide et le carbanile, à la température ordinaire pendant quinze jours, a donné, à côté d'une très forte proportion d'acide et d'isocyanate non entrés en réaction, un peu d'un corps azoté fondant à 117°, donnant la réaction de la phénylcarbylamine et qui est évidemment l' α -phénoxypropionanilide.

Acide benzoyllactique $\text{CH}_3\text{-CHO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})\text{CO.OH}$. — L'acide employé fondait à 112°. Le mélange des deux corps est chauffé jusqu'à 120-125°, puis la masse refroidie, lavée à l'éther de pétrole froid, est reprise par l'alcool bouillant qui fournit par refroidissement de belles aiguilles incolores, fusibles à 153°, donnant la réaction de la phénylcarbylamine et qui représentent la benzoyllactanilide. L'analyse donne en effet :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{AzO}_3$.
	I.	II.	
Carbone	71.05	»	71.37
Hydrogène.	5.83	»	5.57
Azote.	»	5.19	5.20

Cette anilide n'ayant pas encore été décrite, on achève de l'identifier en la comparant au produit obtenu par l'action directe de l'acide sur l'aniline. L'anilide ainsi préparée fond à 152° et donne à l'analyse 5,20 0/0 d'azote.

En résumé, on voit que, dans les conditions où nous nous sommes placé, la réaction ne s'arrête pas au stade de l'anhydride; elle va d'emblée jusqu'à la formation de l'anilide. M. A. Haller avait observé le même fait avec d'autres acides, tels que les acides cyanacétique, phénylglycolique, qui de même n'ont fourni que les anilides correspondantes.

**N° 65. — Sur les acides glyoxyliques de la série aromatique ;
par M. L. BOUVEAULT.**

J'ai décrit dans un précédent mémoire la préparation des éthers glyoxyliques de la série aromatique au moyen du chlorure d'éthyl-oxalyle et du chlorure d'aluminium (*Bull.*, 3^e série, t. 15, p. 1017). Le mode opératoire que j'ai indiqué présente quelques inconvénients. L'un d'eux provient de ce que le chlorure d'aluminium contracte avec l'éther qui prend naissance une combinaison très peu soluble dans le sulfure de carbone qui forme une gaine isolante autour des morceaux de $AlCl_3$; de plus, il y a, dans certains cas, inconvénient à ce que le produit de la réaction se trouve au contact d'un grand excès de chlorure d'aluminium. J'ai pu éviter l'un et l'autre en opérant de la manière suivante :

J'introduis dans le ballon proportions moléculaires de l'hydrocarbure et du chlorure d'éthyl-oxalyle et j'y ajoute un poids de nitrobenzine égal à une fois et demie celui du chlorure d'aluminium (1 mol.) à employer. J'étends ensuite le mélange avec son volume de sulfure de carbone. C'est alors dans ce mélange complexe que j'introduis peu à peu 1 molécule de chlorure d'aluminium qui s'y dissout instantanément et réagit aussitôt. La nitrobenzine n'intervient nullement dans la réaction, mais elle la régularise et la complète en dissolvant le chlorure d'aluminium, ainsi que la combinaison double. Après avoir décomposé par l'eau et lavé la solution sulfocarbonique à l'eau acidulée, il faut avoir soin de laver au carbonate de sodium, qui dissout une quantité importante d'acide glyoxylique libre qui a pris naissance par saponification de son éther, grâce à l'acide chlorhydrique naissant. Le sulfure de carbone est ensuite distillé au bain-marie et le résidu fractionné dans le vide ; la nitrobenzine se sépare aisément des éthers obtenus dont le point d'ébullition est toujours beaucoup plus élevé.

Purification des acides glyoxyliques. — Les acides glyoxyliques ont généralement des points de fusion assez bas et des solubilités très grandes, sauf dans le benzène et le pétrole qui les abandonnent souvent à l'état huileux. La présence de l'humidité, dont ils sont assez avides, s'oppose aussi à leur cristallisation. Ces diverses remarques m'ont conduit à adopter pour la purification de ces acides les précautions suivantes qui m'ont toujours réussi :

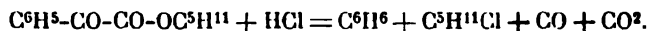
Le sel alcalin, provenant de la saponification de l'éther (ces sels sont en général très peu solubles dans les alcalis et cristallisent aisément), est décomposé par l'acide chlorhydrique et l'acide, mis

en liberté, enlevé par l'éther. Il ne faut pas employer l'acide sulfurique qui serait retenu en petite quantité et générerait beaucoup dans la suite. Le résidu de la distillation de l'éther est ensuite maintenu à 100° au bain-marie, dans le vide, pendant une heure ou deux. L'eau est, de cette manière, complètement chassée et le produit cristallise par refroidissement ; une trace d'acide sulfurique aurait produit une décomposition très appréciable.

J'ai trouvé dans le sulfure de carbone très sec un excellent dissolvant des acides glyoxyliques ; il les dissout abondamment à chaud et très peu à froid ; il est donc facile de les obtenir à l'état de pureté en reprenant par ce dissolvant la masse cristallisée dont je viens d'indiquer la préparation.

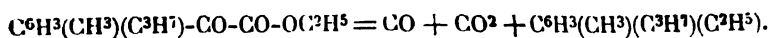
Propriétés générales des acides glyoxyliques aromatiques. — Ces acides sont très énergiques, incomparablement plus puissants que les acides aromatiques de la série benzoïque. Ils ne sont nullement déplacés par l'acide acétique. Il en résulte qu'il est très facile de les séparer des acides carboniques correspondants quand ils sont mélangés avec eux, ce qui arrive quelquefois dans leur préparation. Le mélange des deux acides, à l'état de sels alcalins, est traité par l'acide acétique qui précipite l'acide aromatique proprement dit, dont on se débarrasse par agitation à l'éther. En ajoutant ensuite de l'acide chlorhydrique, l'acide glyoxylique est mis en liberté à son tour.

Décomposition par AlCl_3 et HCl des éthers glyoxyliques. — Je me suis proposé de préparer d'autres éthers des acides glyoxyliques, et en particulier les éthers amyliques, en remplaçant le chlorure d'éthylalyle par celui d'amyloxalyle. J'ai obtenu très aisément par ce procédé l'anisolglyoxylate d'amyle et le vératrolyglyoxylate d'amyle, et avec des rendements excellents ; mais, ayant voulu appliquer le même procédé à la préparation du phénylglyoxylate d'amyle, j'ai obtenu des résultats très peu satisfaisants. J'ai constaté que pendant toute la durée de la réaction il se dégagait, avec l'acide chlorhydrique, une grande quantité de gaz que j'ai constaté, être formés par volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Ces gaz ne proviennent pas de la décomposition du chlorure d'amyloxalyle puisque, en présence de l'anisol ou du vératrol, il n'y a pas décomposition, mais bien de celle du phénylglyoxylate d'amyle, sans doute moins stable que son homologue inférieur vis-à-vis de l'acide chlorhydrique naissant et du chlorure d'aluminium. Cette décomposition s'opère suivant la formule



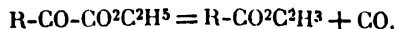
La stabilité des éthers glyoxyliques ne varie pas seulement avec l'alcool, mais aussi avec l'hydrocarbure dont ils dérivent. Nous venons de voir que le phénylglyoxylate d'éthyle est stable, tandis que celui d'amyle est décomposé ; j'ai constaté également que le cymylglyoxylate d'éthyle, dérivé du paracymène du camphre, était aussi décomposé en partie. Dans ce cas particulier, le chlorure d'éthyle naissant réagit sur le cymène, naissant également, pour donner de l'éthylcymène que j'ai pu aisément isoler. MM. Friedel et Crafts ont déjà constaté des éthylations analogues en partant d'éthers éthyliques chlorés.

L'équation de cette réaction secondaire est alors

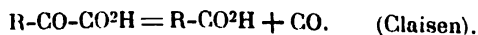
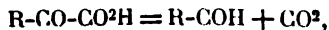


Cette réaction secondaire est d'autant plus curieuse que l'on n'obtient pas d'éthylcymène en traitant le cymène par le bromure d'éthyle et le chlorure d'aluminium.

J'ai rencontré fréquemment dans les eaux-mères de la purification des acides glyoxyliques, les acides carboniques correspondants ; leur présence s'explique pas un autre mode de décomposition des éthers glyoxyliques représentés par l'équation :



Modes de décomposition des acides glyoxyliques. — Nous savons que les acides glyoxyliques soumis à l'influence de la chaleur sèche se dédoublent à la fois suivant les deux équations :



Je suis arrivé par l'intermédiaire de l'aniline et de l'hydrazine à réaliser exclusivement la première de ces deux réactions et à préparer les aldéhydes avec de très bons rendements.

Je me suis proposé de trouver des conditions dans lesquelles la seconde aurait lieu à l'exclusion de la première.

Si l'on traite les acides glyoxyliques par l'acide sulfurique concentré, ils s'y dissolvent à froid en le colorant en jaune-orangé ; si l'on chauffe cette solution au bain-marie, elle dégage abondamment de l'oxyde de carbone et se décolore complètement (quand l'acide employé est pur). Une fois le dégagement gazeux terminé et le mélange refroidi, il suffit de le verser dans l'eau, l'acide correspondant se dépose aussitôt à l'état de parfaite pureté. Le rendement est intégral.

J'ai appliqué cette réaction dans le cas des acides m.-xylylglyoxylique et pseudo-cumylglyoxylique, j'ai obtenu avec la plus grande facilité les acides m.-xylylcarbonique fondant à 125°, et durylique fusible à 149°.

Je me suis proposé de préparer les chlorures d'acides glyoxyliques dans le but de les faire réagir sur les hydrocarbures, pour obtenir des benziles mixtes $R-CO-CO-R'$.

Pour cela, j'ai soumis les acides eux-mêmes à l'action de l'oxychlorure de phosphore à la température du bain-marie.

Afin d'éviter l'action de la surchauffe, l'excès de réactif a été enlevé par distillation dans le vide et le produit restant séparé de l'acide phosphorique par dissolution de la benzène.

J'ai constaté qu'il ne s'était pas fait plus d'acide phosphorique que de chlorure d'acide; l'oxychlorure de phosphore a simplement décomposé l'acide à la manière de l'acide sulfurique concentré. L'emploi du trichlorure de phosphore conduit au même résultat.

Opérant sur l'acide m.-xylylglyoxylique, j'ai, en effet, constaté la formation d'oxyde de carbone et celle de l'acide m.-xylylcarbonique.

M. Græbe ayant démontré que le pentachlorure de phosphore réagit sur le phénylglyoxylate d'éthyle en donnant le composé $(C^6H^5-CCl_2-CO^2C^2H^5)$, il en résulte que nous ne disposons d'aucune méthode pour la préparation des chlorures des acides glyoxyliques de la série aromatique.

J'ai tenté de provoquer la condensation en benzile, en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique à une solution refroidie d'acide glyoxylique dans ces hydrocarbures, mais je n'ai pas obtenu de résultat.

N° 66. — Condensation des chlorures d'éthylloxalyle avec des hydrocarbures aromatiques ; par M. L. BOUVEAULT.

Chlorure d'éthylloxalyle et benzine. — Je n'ai pas à décrire ici l'acide phénylglyoxylique ni ses éthers, ce qui a déjà été fait dans les beaux travaux de M. Claisen ; de plus, la transformation de cet acide en benzonitrile et en benzaldéhyde est sans intérêt, ces deux produits s'obtenant bien plus aisément par de nombreux procédés. Je me suis contenté d'étudier l'action du sulfate d'hydrazine sur l'acide phénylglyoxylique.

On traite à chaud l'acide phénylglyoxylique dissous dans un large excès de soude caustique par un peu plus d'une demi-molécule de sulfate d'hydrazine et on fait bouillir le mélange quelques ins-

tants. Une fois la liqueur refroidie, on acidifie par l'acide bromhydrique qui précipite l'acide *hydrazone-phénylglyoxylique* à l'état de petites aiguilles jaunes, un peu solubles dans l'eau chaude, très peu solubles dans l'eau froide et les dissolvants neutres et contenant une molécule d'eau de cristallisation. Ce corps ne perd cette eau de cristallisation qu'au-dessus de 100°, en devenant amorphe.

		Calculé pour C ¹⁰ H ⁸ O ²	Calculé pour C ¹⁰ H ⁸ O ²
	Trouvé.	C ¹⁰ H ⁸ -C=Az-Az=C-C ¹⁰ H ⁸ + H ² O.	
C	60.81		61.15
H	4.96		4.46

Cet acide desséché, chauffé à 150-180°, perd de l'acide carbonique en se convertissant en l'hydrazone de l'aldéhyde benzylique, fusible à 93°.

Chlorure d'éthylalyle et toluène. — La réaction donne naissance exclusivement au *p.-crésylglyoxylate d'éthyle*. Cet éther bout à 148-149° sous 10 millimètres. L'échantillon que j'ai analysé avait sans doute retenu une petite quantité de nitrobenzène, ce qui explique le léger excès en charbon et en hydrogène :

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ¹² O ² .
C	69.24	68.75
H	6.70	6.25

L'acide *p.-crésylglyoxylique* provenant de la saponification a été purifié par distillation dans le vide; il bout sans décomposition à 164° sous 10 millimètres et se prend en masse dans le récipient; recristallisé dans le benzène qui le dissout peu à froid, il forme de beaux cristaux incolores fusibles à 97°. Roser n'avait obtenu cet acide que mélangé à une forte proportion d'acide *p.-toluique* et croyait que ce fait tenait à sa grande altérabilité.

J'ai fait l'analyse d'un produit préparé depuis neuf mois, analyse qui montre qu'il s'était partiellement transformé en acide *p.-toluique*, mais dans une faible proportion.

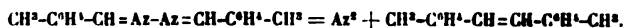
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁰ O ² .
C	66.31	65.85
H	4.82	4.87

Distillé à la pression ordinaire, cet acide se transforme en un mélange d'aldéhyde et d'acide *p.-toluique*; mais on peut le transformer intégralement en aldéhyde au moyen de l'aniline (*Bull.*, 3^e série, t. 15, p. 1020). Cette aldéhyde qui possède une agréable

odeur d'amandes amères était déjà connue ; j'ai préparé son hydrazone ($\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-CH=Az}$)² en la traitant en solution alcoolique par une solution aqueuse concentrée de sulfate d'hydrazine et d'acétate de sodium. Cette *hydrazone*, assez soluble dans les dissolvants organiques neutres, sauf dans l'éther, se sépare de la benzine en belles aiguilles jaunes, fondant à 154°.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{Az}^2$.
C.....	81.50	81.36
H.....	6.95	6.78

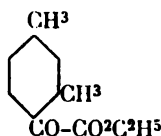
Elle distille sans décomposition dans le vide, mais si on la distille à la pression ordinaire, elle se décompose en azote et *di-p-crésyléthylène* qui distille.



Cet hydrocarbure forme, après sublimation, de belles lamelles incolores, fondant à 179°, il est identique au produit déjà décrit sous ce nom par Anschütz et Wirtz (*D. ch. G.*, t. 18, p. 1947 ; *Bull.*, t. 46, p. 393).

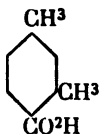
L'hydrazone de l'acide *p*-crésylglyoxylique est insoluble dans dans tous les dissolvants habituels et fond à 280° en perdant de l'acide carbonique.

Chlorure d'éthylalyle et m.-xylène. — On obtient par le procédé habituel, le *m*-xylilglyoxylate d'éthyle, liquide incolore et huileux, bouillant sans décomposition aux environs de 175° sous 10 millimètres et possédant l'odeur désagréable commune à tous ces éthers. Le liquide se prend par refroidissement en une masse de belles aiguilles d'un jaune clair fondant à 50°. Ces cristaux ne laissent qu'une quantité insignifiante d'eaux-mères et leur point de fusion ne varie pas sensiblement par une série de fusions et de cristallisations ; ils constituent donc un corps unique ayant pour constitution :



L'acide correspondant, obtenu par le procédé habituel et recristallisé dans le sulfure de carbone, forme de belles lamelles incolores fondant à 75° ; il est très soluble dans les dissolvants neutres, sauf l'eau, le sulfure de carbone et le pétrole, qui ne le dissolvent qu'à chaud.

L'acide sulfurique concentré à 100° le transforme intégralement en l'acide *m*.-xylène *p*.-carbonique, fondant à 125° ce qui fixe sa constitution.



Cet acide a déjà été décrit par M. Claus [*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 43, p. 198; *Bull.* (3), t. 6, p. 566] qui lui donne pour point de fusion 85°; c'est sans doute par erreur, car le point de fusion 75° que j'ai trouvé n'a pas varié, malgré de nombreuses cristallisations. L'analyse m'a démontré la parfaite pureté de mon produit.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O^2$.
C.....	67.54	67.42
H.....	5.91	5.61

Cet acide a été transformé par l'hydrate d'hydrazine dans un acide hydrazone que je n'ai pas spécialement étudié, mais qui se décompose en donnant naissance à l'*hydrazone de l'aldéhyde correspondante* qui, après cristallisation dans l'alcool, fond à 154°.

	Trouvé.	Calculé pour $[C^6H^3(CH^3)^2-CH=Az]$.
C.....	81.34	81.82
H.....	7.89	7.57

L'aniline transforme sans difficulté l'acide *m*.-xylylglyoxylique et le phénylimide $C^6H^3(CH^3)^2-CH=Az-C^6H^5$, huile incolore et visqueuse, bouillant aux environs de 190° sous 10 millimètres que l'acide sulfurique étendu et bouillant décompose en mettant en liberté l'*aldéhyde m*.-xylylcarbonique qui constitue un liquide incolore bouillant à 99° sous 10 millimètres.

	Trouvé.	Calculé pour C^8H^8O .
C.....	80.70	80.60
H.....	7.96	7.46

Cette aldéhyde a déjà été obtenue par oxydation de l'alcool correspondant.

Chlorure d'éthylxalyle et pseudocumène. — Le pseudocumène réagit sur le chlorure d'éthylxalyle avec un rendement particulièrement

rement avantageux; le *pseudocumylglyoxylate d'éthyle* forme un liquide incolore, bouillant à 175-176° (corr.) sous 10 millimètres.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{16}O^2$.
C.....	71.11	70.91
H.....	7.45	7.27

L'acide correspondant, purifié à la manière habituelle, forme de fines aiguilles incolores fondant à 76°; il a déjà été obtenu par M. Claus dans l'oxydation manganique de la cétone correspondante.

L'acide sulfurique concentré à 100° le transforme quantitativement en *acide durylique* fusible à 150°.

L'acide pseudocumylglyoxylique réagit sur l'aniline en fournissant une *phénylimide* bouillant à 206° (corr.) sous 10 millimètres et cristallisant presque aussitôt; elle est très soluble dans la ligroïne, le sulfure de carbone, l'éther, le benzène, moins soluble dans l'alcool méthylique qui l'abandonne en cristaux durs fondant à 62°.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{12}AzC^8H^7$.
Az.....	6.25	6.27

L'*aldéhyde durylique* mise en liberté par l'acide sulfurique étendu et bouillant bout à 121° (corr.) sous 10 millimètres et se concrète aussitôt en une masse cristalline fondant à 43°,5; elle possède une odeur très différente de celle de l'aldéhyde benzylique. Elle est très soluble dans tous les dissolvants neutres.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{10}O$.
C.....	81.15	81.08
H.....	8.14	8.11

Cette aldéhyde se combine instantanément avec l'hydrate d'hydrazine en fournissant une *hydrazone* assez soluble dans la ligroïne, très soluble dans le benzène et qui fond à 181° (corr.)

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{10}H^9Az)^2$.
Az.....	9.83	9.58

Quand on part de pseudocumène parfaitement pur, le pseudocumylglyoxylate d'éthyle obtenu est un produit unique sans mélange d'isomère. J'ai traité par l'aniline les eaux-mères de l'acide pseudocumylglyoxylique, j'en ai extrait une aldéhyde qui a cristallisé presque entièrement; les eaux-mères de cette aldéhyde ont alors

été traitées par l'hydrazine et j'ai soumis l'hydrazone obtenue à la cristallisation fractionnée; presque tout était formé de l'hydrazone de l'aldéhyde durylique, mais à côté se trouvait une très faible quantité d'une hydrazone fondant à 115-118° et dont j'ai fait l'analyse.

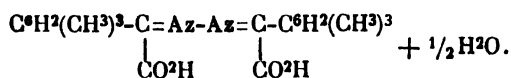
	Trouvé.	Calculé pour	
		(C ¹⁰ H ¹² Az) ² .	(C ¹¹ H ¹⁴ Az) ² .
C.....	82.70	82.19	82.50
H.....	8.75	8.22	8.75
Az.....	9.05	9.58	8.75

Cette analyse montre que cette hydrazone est non pas celle d'une aldéhyde isomère, mais bien celle d'un homologue supérieur, due à une très petite quantité d'un hydrocarbure C¹⁰H¹⁴ qui se trouvait dans le pseudocumène employé.

Chlorure d'éthylloxalyle et mésitylène. — Le mésitylène ne réagit complètement sur le chlorure d'éthylloxalyle qu'en présence d'un excès de ce dernier et d'un excès de chlorure d'aluminium. On obtient alors un bon rendement en *mésitylgyloxylates d'éthyle*, liquide incolore bouillant à 164-165° (corr.) sous 10 millimètres.

	Trouvé.	Calculé
		pour C ¹² H ¹⁶ O ² .
C.....	71.20	70.91
H.....	7.77	7.27

L'acide *mésitylgyloxylrique* fond à 117-118° comme l'a indiqué Claus. Traité en solution alcaline par le sulfate d'hydrazine, il ne donne lieu à aucune réaction; mais chauffé avec une solution aqueuse d'hydrate d'hydrazine, il donne naissance à un *acide hydrazone* qui a pour composition



	Trouvé.	Calculé pour
		(C ¹¹ H ¹² AzO ²)H + $\frac{1}{2}$ H ₂ O.
C.....	67.53	67.88
H.....	6.80	6.42
Az.....	7.42	7.19

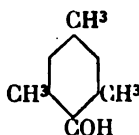
Cet acide forme de fins cristaux aiguillés, presque insolubles dans l'éther, le benzène et le chloroforme, très solubles dans l'alcool, légèrement solubles dans l'eau bouillante; il fond à 200° en perdant de l'eau et de l'acide carbonique et donnant l'*hydrazone*

de l'aldéhyde isodurylique, identique à celle que l'on obtient en partant de l'aldéhyde elle-même.

L'acide mésitylgyoxylique, chauffé avec l'aniline se transforme en une phénylimide qui bout à 202° (corr.) sous 10 millimètres et se fond en une masse de cristaux jaunes fondant à 48-49°.

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^4(CH^3)_2CH = AzC^6H^5$.
Az.....	6.25	6.27

Elle se transforme sans difficulté en l'aldéhyde isodurylique



bouillant à 115° (corr.) sous 10 millimètres et se prenant par refroidissement en magnifiques aiguilles incolores et transparentes fondant à 14°. A l'état liquide, elle possède une grande tendance à s'oxyder.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}O$.
C.....	80.45	81.08
H.....	8.44	8.40

Elle se combine sans difficulté avec l'hydrate d'hydrazine en donnant naissance à une *hydrazone* presque insoluble dans l'éther, se déposant à la benzine bouillante en belles lamelles d'un jaune d'or, fusible à 171° (corr.)

	Trouvé.	Calculé pour $(C^{10}H^{15}Az)^2$.
C.....	82.12	82.19
H.....	8.60	8.22
Az.....	9.26	9.58

Cette aldéhyde avait déjà été décrite comme un liquide. (*D. ch. G.*, t. 24, p. 3544; *Bull.*, t. 8, p. 815).

La facile combinaison de cette aldéhyde avec l'hydrate d'hydrazine m'a amené à tenter de préparer l'hydrazine de l'acétylmésitylène. Il n'y a pas eu trace de réaction et j'ai retrouvé l'acétylmésitylène inaltéré. Il y a là une différence d'action entre l'aldéhyde et la méthylcétone correspondante qui est fort curieuse et qui d'ailleurs s'accorde fort bien avec les faits du même genre découverts par M. Victor Meyer, ainsi qu'avec l'explication qu'il en a donnée.

**N° 67. — Comparaison entre les imido-éthers et les rosanilines.
Réponse à M. Miolati ; par M. A. ROSENSTIEHL.**

En combattant les conclusions qui se dégagent de l'étude de l'action des hydracides sur les fuchsines (1), M. Miolati fait observer que, d'après M. Pinner (2), les imido-éthers jouissent de la propriété de fixer 2 molécules d'acide chlorhydrique.

Or, les imido-éthers présentent cette particularité qu'ils possèdent en commun avec les rosanilines, de renfermer à la fois dans leur molécule de l'azote ammoniacal et un atome de carbone méthanique.

Il est donc intéressant de faire la comparaison entre ces deux classes de corps.

Cette étude mettra en relief ce qui, dans la constitution des fuchsines, est absolument caractéristique, et ce que les partisans de l'hypothèse de la rosaniline anhydre perdent de vue trop facilement.

I. — D'après Pinner (3), les imido-éthers forment deux chlorhydrates. Le sel acide



renferme 2 atomes de chlore, dont l'un est uni au carbone méthanique et l'autre à l'azote.

II. — Si l'on compare cette formule à celle que j'ai attribuée au chlorhydrate acide de fuchsine (4)



On voit qu'il y a analogie, surtout si on adopte un dispositif de formule qui facilite la comparaison.

III. — Il est à remarquer que l'on aboutit à la même formule développée, que l'on parte de la formule Nietzki ou de celle que j'ai proposée pour la fuchsine, dès que l'on admet que les choses

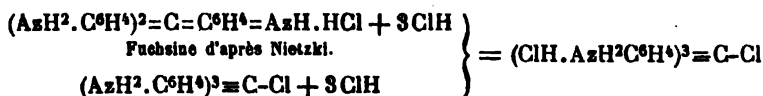
(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 9, p. 117. — L'auteur n'a pas développé son objection. S'il l'avait fait, il eut reconnu qu'elle n'est applicable qu'aux auramines, et non aux fuchsines. Or, les auramines ne sont nullement en discussion.

(2) *D. ch. G.*, t. 26, p. 221, et t. 28, p. 1701; *Gazz. chim. ital.*, t. 25, p. 2.

(3) PINNER, *Die Imidoether*, 1 vol. in-8°. Berlin, Robert Oppenheim, 1892.

(4) *Bull. Soc. chim.*, t. 11, p. 405.

se passent pour les fuchsines comme elles se passent pour les imido-éthers ; on a, en effet :



Dans le premier cas, 1 molécule ClH se scinde en deux. H s'unit à AzH.HCl pour faire AzH³Cl et Cl s'unit au carbone méthanique.

Sauf la complication qui en résulte, l'observation de M. Miolati est juste. Il y a analogie, et elle peut même se poursuivre plus loin.

Le chlorhydrate d'imido-éther de la formule (1) perd 1 molécule d'acide chlorhydrique ; il est peu stable, comme le sont quelques-uns des sels acides de fuchsines.

D'après Pinner, c'est le chlore uni au carbone méthanique qui est éliminé sous forme de ClH, et la formule (1) devient :



IV. — Si l'on veut poursuivre l'analogie avec les fuchsines, il faut maintenant renoncer aux formules développées, car c'est ici que les divergences d'interprétation commencent.

Pour moi, c'est le chlore uni au carbone méthanique qui est le plus solidement uni.

Pour M. Miolati, défenseur des formules Fischer et Nietzki, c'est au contraire celui qui est uni au carbone méthanique qui s'en va, avec 2 molécules ClH unies à l'azote ammoniacal. La troisième qui reste est unie à l'azote.

Quoi qu'il en soit des interprétations, on écrira en formules brutes



V. — Les analogies cessent dès qu'on examine l'action des réactifs.

En traitant le chlorhydrate de la formule (3) par un carbonate alcalin, en solution aqueuse concentrée et avec précautions, on en retire les éléments de l'acide chlorhydrique et on obtient



qui est une base anhydre.

Tandis que, quand on traite une fuchsine par les alcalis, on n'en retire pas ClH , mais on remplace Cl par OH , et on obtient :



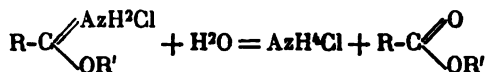
VI. — Pour qu'il y eût parallélisme parfait, il faudrait que l'imido-éther pût fixer un hydroxyle à la place du chlore et que l'on eût :



Mais cette réaction n'a pas lieu.

Les imido-éthers sont des bases anhydres que l'eau décompose.

Quand on traite leur chlorhydrate par l'eau, ce n'est pas l'hydroxyle qui prend la place de Cl , mais c'est AzH qui sort de la molécule sous forme de sel ammoniac :



et sa place est prise par de l'oxygène.

VII. — Cette facilité avec laquelle l'azote se détache du carbone méthanique, en présence d'eau et d'acide, se retrouve dans l'auramine et son leuco-dérivé.

L'eau acidulée chaude décompose rapidement la première en aminobenzocétone alcoylée [A représente $\text{C}^6\text{H}^4\text{Az} \cdot (\text{CH}_3)^2$]

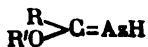


et la seconde, en hydrol correspondant

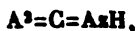


Dans les deux cas, c'est le groupe AzH qui est remplacé par O , ainsi que cela a lieu pour les imido-éthers.

Il y a donc analogie entre ces derniers et les auramines. Ces deux classes de corps possèdent en commun un groupe AzH , uni au carbone méthanique. Les deux classes de corps possèdent la propriété de produire des bases anhydres, quand on les traite en solution aqueuse par les alcalis. Pour les imido-éthers, ces bases anhydres sont :



et pour les auramines :



formules dans lesquelles H uni à l'azote est remplaçable.

VIII. — Par cette propriété de former des bases anhydres les imido-éthers et les auramines se distinguent nettement des fuchsines.

Celles-ci en solution aqueuse, traitées par les alcalis, produisent des bases oxygénées.

On n'obtient pas de rosanilines anhydres.

Or, c'est l'hypothèse de la formation de rosanilines anhydres, qui a été le point de départ des formules de constitution de MM. Fischer et Nietzki, et c'est ce qui fait leur faiblesse.

Invoquer l'exemple des imido-éthers ne fait que l'accentuer davantage.

On reconnaîtra avec moi que, comme argument le choix n'est pas heureux, car il ne fait que mieux ressortir les défauts de la formule que l'on veut défendre et les qualités de celle que l'on attaque. Celle-ci exprime bien, en effet, ce fait qu'il ne faut pas oublier : que les fuchsines sont des corps sans analogues.

N° 68. — Sur la réduction des matières colorantes du type de la fuchsine et du vert malachite; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Les solutions des matières colorantes du type de la fuchsine et du vert malachite, traitées à chaud par la poudre de zinc, en présence d'un acide, sont complètement réduites. Débarrassées par filtration de l'excès de zinc, elles sont incolores, et ne se recolorent pas sensiblement au contact de l'air, même par une exposition prolongée. Elles renferment alors les leucobases correspondantes, c'est-à-dire des triphénylméthanes tri ou diamidés.

Si la réduction est effectuée *à froid et très rapidement*, la solution incolore versée sur le filtre passe déjà légèrement colorée. Une ébullition de quelques minutes amène une recoloration très notable, dont l'intensité peut atteindre jusqu'à la moitié de celle de la solution primitive; des essais par teinture accusent du reste la même proportion.

Au contact de l'air il faut un certain nombre d'heures pour arriver au même résultat. Encore, l'intensité de la nuance semble-t-elle généralement inférieure à celle que produit l'ébullition. A égalité de température, la recoloration a lieu moins facilement dans le vide, où à l'abri de l'oxygène de l'air.

Le phénomène de la recoloration est donc dû à une réoxydation ou à un départ d'hydrogène, et l'interprétation en est simple. L'hydrogène naissant réduit profondément une partie de la matière

colorante à l'état de leucobase. Mais, sur une autre partie du colorant, deux atomes d'hydrogène se fixent probablement à chacun des groupements AzR^3 , pour donner des composés incolores, analogues à ceux qui ont été obtenus avec les acides minéraux (1).

En prenant pour exemple la parafuchsine, la série des trois corps, matière colorante, leucobase et nouveau leucodérivé, répondra aux formules :



Dans le cas du vert malachite ou du violet hexaméthylé, l'oxydation par le bioxyde de plomb de la liqueur arrivée à son maximum de coloration atteste, par un accroissement d'intensité de celle-ci, la présence de leucobase.

On conçoit aussi que les solutions abandonnées au contact de l'air n'atteignent pas l'intensité de coloration de celles qu'on soumet tout de suite à une prompte ébullition. Dans le premier cas, une partie de l'hydrogène peut se détacher des groupes AzR^3 et réduire une nouvelle fraction de la matière colorante, tandis que l'ébullition décompose instantanément la combinaison hydrogénée, ou favorise l'oxydation de l'hydrogène.

Les matières colorantes basiques, n'appartenant pas à la classe des dérivés du triphénylméthane que nous envisageons, se comportent tout autrement.

Les solutions acides de safranine, bleu méthylène et rhodamine, par exemple, traitées à froid par la poudre de zinc jusqu'à décoloration, se recolorent déjà pendant la filtration, et finalement, après un intervalle de temps plus ou moins long, *reprennent leur coloration primitive*. C'est la safranine qui se réoxyde le plus vite, en quelques heures. Pour le bleu méthylène il faut environ vingt-quatre heures, et pour la rhodamine, trois à quatre jours. Mais si la réduction est faite à l'ébullition, la recoloration de la solution filtrée bouillante ne demande, pour la safranine et le bleu méthylène, que le temps nécessaire à son refroidissement : avec la rhodamine, elle est plus lente. Mais dans tous les cas la recoloration définitive est intégrale. En résumé, les matières colorantes du type de la fuchsine ou du vert malachite (et leurs dérivés sulfonés) peuvent se différencier des autres colorants par les caractères suivants :

1° Par une réduction ménagée, elles donnent un leucodérivé,

(1) ROSENSTIEHL, *Bull. Soc. chim.*, 1893, t. 9, p. 117.

qui se recolore à l'air, mais sans pouvoir atteindre l'intensité de la nuance primitive;

2° Par réduction complète, elles donnent des leucobases qui ne se recolorent pas à l'air, mais bien sous l'action du bioxyde de plomb.

Mode opératoire. — On emploiera pour ce genre d'essais des solutions de matière colorante variant du 1/2000^e au 1/5300^e environ, et renfermant 5 0/0 d'acide acétique cristallisable. A 200 grammes d'une telle solution, on ajoutera un à deux grammes de poudre de zinc et on agitera vivement le mélange jusqu'à ce qu'il paraisse presque décoloré : à ce moment, on versera sur filtre.

Il est avantageux de refroidir la liqueur à réduire au moyen de glace. L'opération peut se faire en présence d'un acide minéral, sulfurique ou chlorhydrique; mais comme un excès de ces acides décolorerait la solution, il est préférable d'avoir recours à l'acide acétique.

La réaction colorée a été vérifiée sur la fuchsine, les violets méthylés et éthylés, le vert malachite, et leurs dérivés sulfonés. Dans les deux séries, c'est le vert qui s'y prête le mieux.

La manière dont réussit la réaction donne une indication sur la facilité avec laquelle les différents colorants passent à l'état de leucobases. Les dérivés sulfonés sont le plus facilement réductibles : pour certains, comme le bleu patenté ou le cyanol, la réduction est si rapide, qu'il est presque impossible de constater même une légère recoloration.

(Collège de France, laboratoire de M. Schützenberger.)

**N° 69. — Sur l'essence de lavande d'Espagne;
par M. Eug. CHARABOT.**

On sait, grâce aux travaux de MM. Bertram et Wahlbaum [*Journ. f. prakt. Ch.* (2), t. 45, p. 590] que l'essence de lavande française renferme environ 35 à 40 0/0 d'éthers du linalol parmi lesquels domine l'éther acétique et dont l'ensemble joue, au point de vue du parfum, un rôle prépondérant.

Ce constituant est accompagné notamment d'une certaine proportion de linalol libre.

Les constantes physiques de cette essence sont les suivantes :

Poids spécifique à 15°.....	0,885-0,895
Pouvoir rotatoire à 15° (<i>l</i> = 100 ^{mm})....	— 5 à — 8°

J'ai eu l'occasion d'étudier deux échantillons d'une essence de lavande d'origine espagnole, déviant vers la droite le plan de polarisation de la lumière, ayant des poids spécifiques notablement plus élevés que l'essence française et ne renfermant que de très faibles proportions d'éther.

L'un de ces produits, récolté en 1895, avait les constantes physiques suivantes :

Poids spécifique à 15°.....	0,916
Pouvoir rotatoire ($l=100^{\text{mm}}$).....	+16°25'

J'ai soumis, pendant une demi-heure, 2^{sr},486 de cette essence à l'ébullition avec 15 centimètres cubes de potasse alcoolique demi-normale.

Après refroidissement et addition d'eau, j'ai titré l'excès de potasse et trouvé que 0^{ss},8 ont été employés pour la saponification des éthers, ce qui correspond à 3,15 0/0 d'éthers calculés en $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OCO}-\text{CH}^3$.

J'ai dosé ensuite, dans le même produit, l'alcool libre en suivant la méthode préconisée par Bertram et consistant à chauffer pendant une heure, au réfrigérant ascendant, volumes égaux d'essence et d'anhydride acétique avec un peu d'acétate de sodium fondu.

2^{sr},122 du produit ainsi éthérifié, lavé jusqu'à réaction neutre et séché sur du sulfate de sodium, ont été soumis à la saponification quantitative et exigé 11^{ss},55 de potasse demi-normale.

L'essence acétylée contenait donc 53,34 0/0 d'éther calculé en $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OCO}-\text{CH}^3$ ce qui correspond à 44,5 d'alcool terpénique libre 0/0 du produit primitif.

Cette essence de lavande, qui était légèrement rosée, est devenue jaunâtre au commencement de l'hiver.

Le second échantillon, de même origine, mais récolté en 1896, soumis à la même étude a donné les nombres suivants :

Poids spécifique à 15°.....	0,912
Pouvoir rotatoire ($l=100^{\text{mm}}$).....	+13°20'
Teneur en éther.....	3,4 %
Alcool libre.....	50,5 %

Je crois utile d'indiquer ici les résultats obtenus au moyen d'un

premier fractionnement opéré sous pression normale, ainsi que le pouvoir rotatoire des principales fractions

- I. Quelques gouttes d'un acide réduisant le nitrate d'argent et provenant sans doute de la décomposition de l'éther dont l'existence a été signalée plus haut.
- II. Au-dessous de 170° (1 0/0 environ).
- III. 170-185° (2 0/0 environ) déviant de..... +13°16'
- IV. 185-202° (5 0/0 environ) déviant de..... +12,56'
- V. 202-215° (70 0/0 environ) déviant de..... +12,52'
- VI. 215-220° (8-10 0/0 environ) déviant de..... +13,30'
- VII. 220-250° (6-8 0/0 environ)..... +17,40'
- VIII. 250-275° (2 0/0 environ).
- IX. Résidu (2 0/0 environ).

Après un second fractionnement, j'ai dosé les alcools terpéniques dans les fractions 194-202°, 205-210°, 211-213° ($\alpha = +13^{\circ},40'$).

La première en contenait le quart environ; la deuxième 45 0/0; la troisième 60 0/0.

Cette dernière fraction, la plus abondante, est douée d'une odeur camphrée.

Après purification au moyen d'une série de nouveaux fractionnements, je l'ai refroidie à -15° , essorée sur un entonnoir entouré de glace et de sel marin, puis fondue, refroidie, essorée à nouveau et ainsi de suite jusqu'à élimination complète des parties incongelables.

J'ai soumis le produit ainsi isolé à des cristallisations répétées dans l'éther de pétrole et obtenu des cristaux fondant à 204° , friables, volatils à la température ordinaire et doués d'une saveur brûlante.

La présence du bornéol au nombre des constituants de l'essence de lavande d'Espagne est donc démontrée.

De plus, il est établi que la partie alcoolique de cette essence consiste notamment en bornéol, tandis que les éléments principaux de l'essence française sont le linalol et son éther acétique.

La faible masse de matière dont je disposais pour l'exécution de ce travail ne m'a point permis de poursuivre l'étude des constituants qui accompagnent le bornéol, les autres fractions étant quantitativement peu importantes.

J'espère entrer prochainement en possession d'une quantité de ce produit suffisamment abondante pour pouvoir pousser plus loin mes recherches dont les résultats feront l'objet d'un nouveau mémoire.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.)

N° 70. — A propos de la généralisation de la réaction de Legal; par M. G. DENIGÈS.

Dans un travail ayant pour titre : *Extension de la réaction de Legal aux corps renfermant le groupe acétyle ou ses dérivés* (1), j'ai montré que la réaction colorée que donne l'acétone avec le nitroprussiate de sodium, par l'action successive d'un alcali et de l'acide acétique, appartenait à tous les corps renfermant le groupe acétyle simple ou substitué, avec *certaines liaisons de son carbonyle*.

Je me suis basé pour cela sur l'étude de composés aldéhydiques et cétoniques gras ou aromatiques et de dérivés acétiques.

Ayant eu tout récemment connaissance d'un travail antérieur de M. le Dr Béla von Bittó (de Budapest) sur le même sujet, je dois à la vérité de reconnaître que cet auteur a étudié avant moi, pour la généraliser, la réaction de Legal et qu'il est arrivé à des conclusions conformes aux miennes, surtout au point de vue des résultats expérimentaux.

Toutefois, en dehors des points communs à nos deux mémoires, il est certains faits qui appartiennent en propre à ma communication et que je tiens à mettre en évidence pour établir la part légitime, qui revient à M. von Bittó et à moi-même, dans cette étude.

Dans son mémoire intitulé : *Ueber das Nitroprussid-natrium als Reagens auf Aldehyd und Kétone* (2), ce chimiste établit, comme moi, que la réaction colorée avec le nitroprussiate, n'appartient pas à la fonction aldéhydique ou cétonique, puisque des aldéhydes comme le méthanal, le glyoxal, et le chloral, des cétones aromatiques comme la benzophénone, la naphtylphénylcétone, etc., ne la présentent pas : il attribue cette réaction à la présence des groupes :



Il me paraît que cette affirmation est trop absolue, et que l'auteur n'a nullement tenu compte, dans ses conclusions, des relations du carbonyle qui sont d'une grande importance.

En effet, j'ai fait voir que si ce carbonyle est en relation directe avec OH, OR, OM, AzH⁺ ou Cl, on n'obtient pas la réaction de Legal : c'est ce qui arrive avec l'acide acétique, ses sels et ses éthers, avec l'acétamide, etc., bien que toutes ces substances renferment le groupe CH[•].CO.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 1058.

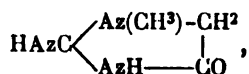
(2) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 267, p. 372.

J'ai fait, de plus, ressortir l'influence du noyau aromatique ou plus généralement des noyaux hydrocarbonés à liaisons multiples, comme $C^6H^5.CH=CH$, sur la coloration finale (obtenue lors de l'addition d'acide acétique) qui tend dans ce cas vers le bleu, en rapprochant ce fait de ce qui se passe pour les dérivés colorés de la rosaniline, dans lesquels l'introduction de radicaux phénylés amène la coloration vers le bleu, mais en montrant aussi que dans le cas où le groupement hydrocarboné de l'acétyle est substitué par un radical hydrocarboné gras de condensation un peu élevée, il pouvait y avoir en quelque sorte prédominance de ce radical sur le noyau aromatique fixé au carbonyle, la teinte, tendant alors vers le rouge.

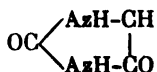
J'ai apporté la confirmation de ces déductions avec la naphthyl-méthylcétone et la propylphénylcétone, non examinées par M. von Bittó.

D'autre part, j'ai montré qu'on pouvait prévoir que l'acétylacétone, réunissant à un haut degré les conditions optima de la réaction de Legal par ses deux groupes (CH^3-CO) unis à un groupe hydrocarboné, devait donner cette réaction avec beaucoup de netteté et l'expérience a prouvé qu'elle s'obtenait avec des solutions extrêmement étendues (1/100000^e) de cette dicétone.

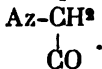
L'influence de la nature du groupe lié au carbonyle est d'ailleurs très importante puisque la réaction du nitroprussiate, en milieu alcalin, s'obtient ainsi que l'a indiqué Weyl (1), avec la créatinine :



et d'après Guareschi (2), avec l'hydantoïne



et ses dérivés méthylés et sulfurés, quoi qu'elle n'ait pas lieu avec le glyocolle, renfermant cependant, comme les substances précédentes, le groupement



Enfin, pour terminer, j'ajouterai que ma note signale outre les faits précédents, une réaction colorée nouvelle des hydrazines.

(1) *D. ch. G.*, 1878, p. 2175,

(2) *Annali di chimica*, 4^e série, t. 5; 1887.

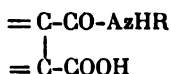
EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Analyse des gaz du puits d'Enkhuizen (Hollande); VAN BREUKELEVEEN (*R. tr. ch. P-B.*, t. 15, p. 280; 25.12.96). — Ces gaz renferment :

Méthane (en volume).....	82.9 %
Acide carbonique.....	10.8
Azote.....	6.3

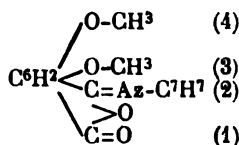
E. BLAISE.

Sur quelques isoïmides; VAN DER MEULEN (*R. tr. ch. P-B.*, t. 15, p. 282; 25.12.96). — Ces isoïmides ont été obtenus par l'action du chlorure d'acétyle sur les amides du type :



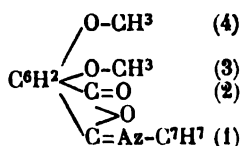
(Voir à ce sujet : *Bull. Soc. chim.*, t. 16, p. 748; 5.6.96).

α-benzylisoïmidehémipinique



— L'acide amidé correspondant a été obtenu en chauffant l'anhydride hémipinique (10 gr.) avec une solution aqueuse (70 gr.) de benzylamine (14 gr.). On dilue et on précipite à 80° par l'acide chlorhydrique. Cet acide amidé est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, soluble dans le chloroforme et l'acétone. Chauffé au bain-marie à 60° avec un excès de chlorure d'acétyle, pendant quelques minutes, il fournit le chlorhydrate d'isoïmide qu'on précipite par addition de sulfure de carbone. On isole l'isoïmide en agitant la solution étherée de son chlorhydrate avec une petite quantité de lessive de potasse. Cet isoïmide fond à 99-100°.

β-benzylisoïmide hémipinique



— L'amide-acide correspondant s'obtient en chauffant au bain-

marie le benzylimide hémipinique avec de la soude, et précipitant par l'acide chlorhydrique. Ce corps fond à 61-62°; il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, soluble dans le chloroforme et l'acétone. Son isoïmide cristallise en tables et fond à 80-82°.

Phénylisoïmide phtalique $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{C}=\text{Az}-\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{O} \\ \text{CO} \end{cases}$. — Cet isoïmide,

préparé par le procédé général, cristallise en aiguilles fusibles à 115-117°. Chauffé à 250°, il se transforme en imide. E. BLAISE.

BIBLIOGRAPHIE.

Deuxième Supplément au Dictionnaire de chimie pure et appliquée, de Ad. WURTZ, publié sous la direction de Ch. FRIEDEL, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des Sciences, 29° et 30° fascicules. Hachette et C^{ie}, éditeurs.

Ces deux fascicules complètent le 3^e volume (D-E) du Supplément. Les principaux articles qui y sont contenus sont les suivants : *Éthyliques (Éthers)*, *Éthylnaphtalène*, *Éthylphénols*, *Éthylsuccinique*, *Éthyltoluène*, *Eugénol*, *Eurhodine*, *Euxanthone*, *Explosifs*.

L'article *Explosifs* comprend 90 pages et 77 figures exécutées spécialement d'après des appareils en fonctionnement dans les poudreries de France et de l'étranger. C'est le premier travail de ce genre qui ait paru en France. Nous en donnons ci-après le plan et les titres des principaux chapitres.

Partie théorique. — *Définitions. Volume des gaz. Pression des gaz. Pression ondulatoire. Densité de chargement et pression spécifique. Durée de l'explosion. Origine des réactions. Onde explosive. Explosions par influence. Données générales relatives à l'emploi d'un explosif déterminé.*

Applications. — **POUDRES NOIRES ORDINAIRES. POUDRES NITRATÉES. POUDRES CHLORATÉES. DYNAMITES. PYROXYLES OU COTONS POUDRES. POUDRES SANS FUMÉE. POUDRES PICRATÉES. EXPLOSIFS DU TYPE SPRENGEL. EXPLOSIFS FAVIER. EXPLOSIFS POUR MINES GRISOUTEUSES. AMORCES. APPAREILS DE MISE DE FEU. ANALYSE ET MODES D'ESSAI DES EXPLOSIFS.**

J. DUPONT.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 26 FÉVRIER.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. LÉPINOIS, pharmacien de 1^{re} classe, 2, rue de la Vrillière ;

M. TARDY, pharmacien de 1^{re} classe, 7, avenue Marceau ;

M. RENAUD, interne à l'hôpital Broussais ;

M. DUVAL, licencié ès sciences, 40, boulevard Malesherbes ;

M. HUET, étudiant à la Faculté des sciences, 85, boulevard Saint-Germain.

M. LOYER, étudiant à la Faculté des sciences, 147, boulevard Saint-Germain ;

M. FOURÈS, 20, boulevard de La Chapelle ;

M. MOTTHEAU (E.-L.), 87, rue d'Assas ;

M. WAYDELICK, 11, quai de Conti ;

M. P. LAMBERT, 4, rue de la Tour-des-Dames ;

M. ROQUES (Ferdinand), 36, rue Sainte-Croix-de-la-Bretonnerie.

Sont nommés membres non résidents :

M. LEJEUNE (Georges), attaché à la brasserie Burgelin, à Nantes ;

M. CARRÉ, à Luzarches (Seine-et-Oise) ;

M. SOULARD, pharmacien-adjoint des hôpitaux de Bordeaux ;

M. RUBIÈRE, pharmacien de 1^{re} classe, préparateur à la Faculté de médecine de Bordeaux ;

M. DAMS (Jules), licencié ès sciences mathématiques et physiques, 10 bis, rue Jeanne-d'Arc, à Nancy ;

M. le R. P. van GEERSDAELE, professeur de chimie au Sacré-Cœur, à Charleroi (Belgique).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. BOURGEOIS, 3, rue de la Fidélité, 2, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ ;

M. MORARD, 4, place du Commerce, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ ;

M. LARRIEREN, 144, rue de Rennes, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ ;

M. MIREMONT, 1, rue Sainte-Eugénie, à Saint-Mandé (Seine), présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ ;

M. MALET, 168, rue Saint-Denis, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ ;

M. GARNIER, 8, rue Nouvelle, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ ;

M. LAURENT, 134, rue d'Assas, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ ;

M. HOLLARD (Auguste), chef du laboratoire central de la Compagnie française des métaux, 8, rue Aubert, à Saint-Denis, présenté par MM. TASSILLY et BROCHET ;

M. VIEILLARD (Camille), pharmacien, 30, rue de Trévise, présenté par MM. MERCIER et MOREIGNE.

M. GELZER a déposé un pli cacheté à la date du 26 février 1897.

La Société a reçu :

Le Bulletin de l'Académie impériale des sciences, de Saint-Petersbourg et le 15^e fascicule du *Dictionnaire de chimie industrielle* de MM. Villon et Guichard ;

Tabellarisches übersicht der pyrazolderivate de Georges Cohn.

MM. Ch. MOUREU et A. CHAUVET ont obtenu directement le parapropénylanisol de Perkin, identique à l'anéthol naturel, en chauffant au réfrigérant à reflux un mélange d'aldéhyde acétique, d'anhydride propionique et de propionate de soude sec. Cette méthode est d'une application facile et donne de très bons rendements. Les auteurs ont pu la généraliser, et préparer notamment, avec la plus grande facilité, deux homologues de l'anéthol, le parabuténylanisol et le paraisopenténylanisol. Ces composés possèdent tous l'odeur caractéristique d'anis.

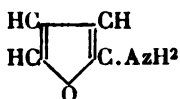
M. ÉTARD communique sur les chlorophyllanes : Ce sont, dit-il, des corps très divers : carbures, alcools, glycérides, etc., à poids moléculaires élevés et ne renfermant pas d'azote. A l'état de pureté, les chlorophyllanes sont incolores.

M. PONSOT présente un mémoire sur des nouvelles déterminations de l'abaissement du point de congélation des solutions de sucre de canne.

Il s'est servi d'un appareil de M. Raoult auquel il a fait subir quelques modifications.

Il indique la marche suivie pour obtenir le point de congélation d'une solution. Il compare ses nouveaux résultats avec ceux qu'il avait obtenus en 1895. Il note la concordance des résultats avec les résultats de M. Abegg. Il croit que la différence de ses résultats et ceux de M. Raoult est due à une différence dans les conditions expérimentales et le mode d'opération; il critique notamment l'emploi d'éprouvettes à gaz comme éprouvettes cryoscopiques. Il croit expliquer la divergence des résultats de M. Loomis par l'emploi d'eau et de solutions aérées.

M. FREUNDLER a tenté de préparer l'amine du furfurane



par plusieurs procédés, qui sont :

1° L'action du brome et de la potasse sur l'amide pyromucique ;
2° La transformation de l'hydrazide pyromucique en azide et en uréthane, et le dédoublement de ce dernier par l'acide chlorhydrique ;

3° La nitration du furfurane et la réduction du dérivé nitré.

La dernière méthode paraît seule applicable.

L'auteur a étudié également l'action des hypobromites sur l'amide benzoïque et sur l'amide cinnamique.

M. C. CHABRIÉ rappelle qu'il a présenté, dans la dernière séance, une note de M. Loyer sur une synthèse du corindon. Il ajoute que les cristaux verts hexagonaux, que M. Loyer avait pris pour la variété dite émeraude orientale, étaient de l'oxyde de chrome cristallisé. M. Loyer a constaté, en effet, que le rubis naturel d'un beau rouge ne contient pas assez de chrome pour donner, avec le sel de phosphore, la coloration verte du chrome, tandis que le mélange des cristaux roses et verts qu'il a obtenus dans la réaction du chlore sur l'aluminate de soude, additionné de 1 ou 2 0/0 de bichromate de potasse, donnait nettement cette coloration.

M. NICLOUX rappelle son procédé de dosage dans les liquides alcooliques n'en renfermant que de 1/500 à 1/2000 (bichromate de potasse et acide sulfurique).

En collaboration avec M. Bariduer il a étudié la distillation des mélanges très dilués d'alcool et d'eau (1/500-1/2000). L'application immédiate du dosage a été faite dans des solutions n'en renfermant que de 1/3000 à 1/10000.

M. MAUMENÉ explique les résultats des calculs que fournit sa théorie appliquée à l'étude de l'action du protoxyde de cuivre sur l'azotate d'argent, étude faite par M. Sabatier.

M. MAUMENÉ communique les résultats d'une étude (qu'il poursuit depuis un mois) des résidus de la préparation du *dibène* (acétylène) par C^2Ca . Parmi les nombreuses matières en petites quantités dont ces résidus se composent, on trouve des diamants microscopiques, presque tous à 48 faces, très transparents. Un journal du matin annonçant une étude analogue, faite par M. Girard (du laboratoire municipal), M. Maumené publie ses résultats pour pouvoir continuer son étude. M. Moissan a trouvé des cristaux de diamant dans le fer carburé. Le diamant se produit donc dans les conditions en apparence semblables, température très élevée, à celles où Jacquelin observait le résultat inverse, la transformation du diamant en coke.

M. TANRET expose la suite de ses recherches sur l'influence des nitrates sur les coefficients de partage de $AzHO^3$ étendu entre l'eau et l'éther. Pour rendre les expériences comparables, il a opéré chaque fois sur 20 centimètres cubes d'acide à 1 0/0, dans lequel avaient été dissous 5 grammes de sel calculé sec; elles ont porté sur 20 nitrates. Les coefficients trouvés varient dans des limites assez étendues : $\frac{1}{2,9}$, par exemple, avec $AzLiO^3$ et $\frac{1}{13,45}$ avec $AzRbO^3$. Leur ensemble conduit à des relations numériques remarquables. Ainsi, pour des métaux de la même famille ou d'une famille voisine, ces coefficients décroissent quand les poids atomiques s'élèvent; ils sont en même temps inversement proportionnels au poids du métal qui entre dans la composition du nitrate, de telle sorte que si on multiplie ces deux quantités l'une par l'autre, on obtient un produit constant à 1,5 près.

M. FRIEDEL présente une note de MM. Alberto d'Aguiar et Wenceslau da Silva : *Sur la recherche des colorants de la houille dans les vins blancs et la prétendue confusion de ces colorants avec les couleurs de caramel.*

M. LEFÈVRE a envoyé une note : *Sur la réaction de Schiff appliquée à la fuchsine? acide.*

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 17 MARS 1897.

Présidence de M. A. HALLER.

M. HALLER, poursuivant ses études sur l'action des aldéhydes sur le camphre sodé, a préparé les paraméthoxybenzylidène et métaméthoxybenzylidène camphres en partant des aldéhydes anisique et métaméthoxybenzoïque. Ces composés isomères avec le méthylsalicylidénecamphre, constituent : le premier, de très beaux cristaux orthorhombiques, et le second soit des houppes soyeuses, soit des prismes. Leurs constantes physiques sont les suivantes :

$\text{C}_6\text{H}^{11} \begin{array}{l} \diagup \text{C}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}^4\text{OCH}^3 \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$	POINTS de fusion.	POUVOIRS ROTATOIRES	
		dans l'alcool.	dans le toluène.
Paraméthoxybenzylidénecamphre...	125°	$[\alpha]_D = +402^\circ$	$[\alpha]_D = +460^\circ$
Métaméthoxybenzylidénecamphre...	50-52°	$[\alpha]_D = +402^\circ$	$[\alpha]_D = +307^\circ 53'$

Ces composés, réduits au moyen de l'amalgame de sodium, ont donné naissance aux dérivés benzyliques correspondants. L'anisylcamphro cristallise en beaux prismes orthorhombiques, [très solubles dans l'alcool, l'éther et la plupart des solvants organiques. Le métaméthoxybenzylcamphre est une huile incristallisable jusqu'à présent et qui distille entre 205 et 206° sous une pression de 10 millimètres.

$\text{C}_6\text{H}^{11} \begin{array}{l} \diagup \text{CH} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{C}_6\text{H}^4 \cdot \text{OCH}^3 \\ \diagdown \text{CO} \end{array}$	POINTS de fusion.	POUVOIRS ROTATOIRES
		dans l'alcool.
Paraméthoxybenzylcamphre.....	71°	$[\alpha]_D = +121^\circ$
Métaméthoxybenzylcamphre.....	huileux	$[\alpha]_D = +147$

Le pouvoir rotatoire de ce dernier lui semble encore trop élevé et, comme il ne cristallise pas, il est possible qu'il renferme encore quelque peu de dérivé benzylidénique.

Tous ces composés sont inodores bien que leurs composants aient une odeur plus ou moins parfumée.

M. PETIT. — *Sur un hydrate de carbone de la bière.* — La bière, déféquée au moyen du sous-acétate de plomb, l'excès de plomb éliminé par H^2S , fournit par précipitation à l'alcool une matière blanche se desséchant à 100° sans altération, mais qui brunit au contact de l'eau. Les constantes du produit sont : $\alpha_D = +149^\circ,8$, $R = 13,4$ en maltose. Elle contient 3,63 0/0 de pentoses, et la composition élémentaire répond sensiblement à un mélange de 96 0/0 de dextrose $C^6H^{10}O^5$ et 4 0/0 de pentoses. Son poids moléculaire est 1039 à la méthode cryoscopique, répondant à l'achrodextrose II de Lintner. Son inversion par l'acide HCl n'est complète qu'après 3 heures et le pouvoir rotatoire limite est $+30^\circ,8$. Le liquide inverti donne, outre la glucosazone, une osazone se déposant par refroidissement et fondant à 165° . Le liquide inverti a un pouvoir réducteur de 70,4 0/0 en glucose. Il est donc certain qu'on a affaire à un sucre complexe, donnant par inversion du glucose et un biose, fait déjà observé pour le mélitriose. Cette étude est continuée.

M. MULLER a étudié, au moyen de la conductibilité électrique, les constantes d'affinité de certains composés *isonitrosés* rendus acides par l'introduction du radical négatif CAz (éthers isonitrosocyanacétiques $CAz-C(=AzOH)-CO^*R$). Il a reconnu qu'en remplaçant R par les trois premiers radicaux hydrocarbonés, l'acidité ne diminue notablement qu'en passant du dérivé en CH^3 ($k=0,00315$) au dérivé en C^2H^5 ($k=0,00228$); de même lorsqu'on passe de l'acide acétique ($k=0,00180$) à l'acide propionique ($k=0,00134$). Ensuite, la variation est faible dans les deux cas (dérivé propyle $k=0,00230$, acide butyrique normal $k=0,00152$, acide isobutyrique $k=0,00143$). Dès qu'on aura réussi à préparer à l'état de pureté les composés en C^4H^9 et C^5H^{11} , on continuera la comparaison. Jusqu'à présent, on peut dire que l'influence des radicaux hydrocarbonés sur l'acidité du groupement $=AzOH$ est la même que sur l'acidité du carboxyle $-COOH$.

MM. GUNTZ et FÉRÉE ont obtenu des cristaux d'amalgame de strontium $Hg^{14}Sr$ par électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de strontium avec une cathode de mercure. Le courant employé avait une grande densité : 60 ampères pour 10 centimètres carrés de surface de la cathode. Par compression à la main dans une peau de chamois, on obtient l'amalgame $Hg^{14}Sr$; ce dernier, soumis à une pression de 200 kilogrammes par centimètre carré

donne un nouvel amalgame Hg^{11}Sr . Ces cristaux, déterminés par M. Minguin, offrent l'aspect de certains cristaux de grenats. Ce sont des cubes modifiés sur les arêtes par des troncatures tangentielles conduisant au dodécaèdre rhomboïdal.

M. MINGUIN montre que les phtalates acides de bornéols stéréoisomères cristallisent isomorphiquement. Ces résultats sont identiques à ceux qu'il a obtenus avec les différents succinates neutres de bornéols (1). On peut donc penser que, dans les composés des camphols, l'orientation différente des radicaux autour des deux carbones asymétriques n'a pas d'influence sensible sur la direction d'attraction mutuelle des molécules chimiques et par conséquent sur la symétrie de la molécule cristalline résultant de la position d'équilibre d'un certain nombre de molécules chimiques. Ces molécules cristallines étant identiques pour tous les stéréoisomères se déposeront alors sur le même réseau.

M. Minguin indique ensuite les constantes cristallographiques du phtalate acide de bornéol droit α^+ et du phtalate acide de bornéol gauche α^- . Cristallisés dans le benzène, ce sont des prismes orthorhombiques de $106^\circ, 42'$ dans lesquels $4 = 698,9$ pour $\alpha = 1000$. Les faces observées sont : g^1 , h^1 , a^1 , l^2 , $b^{1/2}$. Après avoir observé une centaine de cristaux de phtalate droit α^+ et de phtalate gauche α^- , M. Minguin se croit en présence d'hémiédrie plagiédre ($b^{1/2}$ étant la facette hémiédrique), bien qu'il ait trouvé deux ou trois cristaux possédant des facettes droites et gauches sur lesquelles il reviendra plus tard. De plus, à peu près tous les cristaux semblent formés par l'accolement d'un grand nombre d'individus suivant g^1 de façon à faire naître une sorte d'escalier à la partie supérieure et inférieure du cristal dans le sens de l'orientation que nous avons adoptée.

(1) *Comptes rendus*, t. 124, p. 86.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 74. — Nouvel appareil à fractionnement pour les laboratoires et l'industrie (1); par MM. A. TIXIER, CHENAL-FERRON-DOUILHET et C^{ie}.

Le nouvel appareil a l'avantage d'être très puissant et très sensible sans affecter le développement des tubes à boules.

Son principe consiste à condenser partiellement ou complètement les vapeurs émises par un liquide bouillant et à provoquer la distillation complète de ces vapeurs refroidies par celles formées immédiatement après en réalisant en même temps l'analyse de ces dernières vapeurs.

L'appareil se compose d'éléments semblables en nombre variable se succédant comme les plateaux ou les boules des appareils connus.

L'instrument de laboratoire en verre, formé d'un seul élément, a permis de réaliser en une seule opération des séparations qu'on n'effectue que difficilement avec les autres appareils en plusieurs distillations.

Un élément se compose de deux parties : l'analyseur A ; le refroidisseur B (*fig. 1*).

Analyseur. — Il est constitué par un réservoir vertical traversé suivant son axe par un tube à boules A dont l'extrémité inférieure qui dépasse le réservoir est fixée directement sur la cucurbite par un boulon.

A la partie supérieure, l'analyseur porte une boule munie latéralement d'une tubulure *b* qui peut recevoir un thermomètre et communiquer avec un réfrigérant R.

Enfin, un siphon S réunit la partie inférieure de A avec l'intérieur de la cucurbite, un robinet à trois voies avec tubulure latérale à boule T permet l'amorçage du siphon lorsqu'il ne se produit pas spontanément, le réglage de son débit pendant l'opération et son emploi comme tube de sûreté si on arrête l'essai pour éviter l'absorption.

(1) Appareil brevete S. G. D. G., construit par la maison Chenal-Ferron-Douilhet et C^{ie}.

Refroidisseur. — Le refroidisseur B, qui n'est autre chose qu'un petit réfrigérant vertical à boules, communique d'une part à la partie supérieure du tube central *a*, d'autre part à la partie inférieure de l'analyseur.

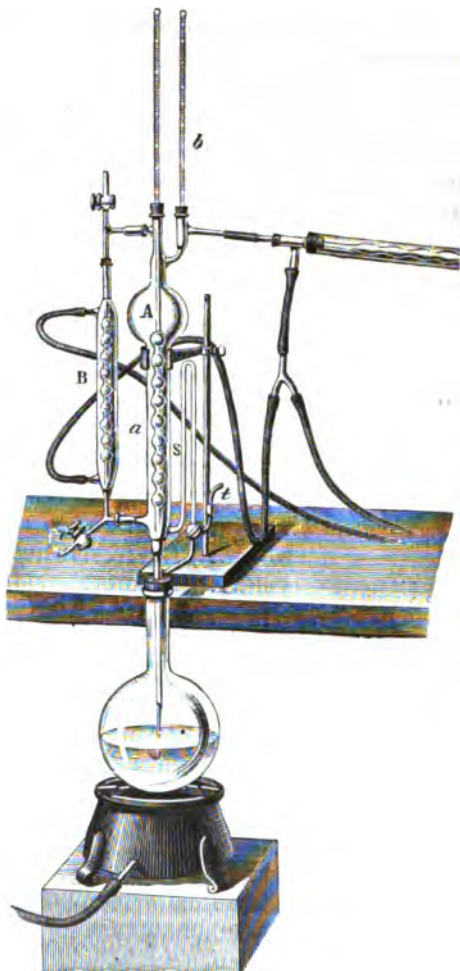
Un robinet *r* qu'il porte au bas permet de vider l'appareil et de faire des prises d'essai au cours de l'opération.

Deux thermomètres placés l'un en haut du tube central *a*, l'autre dans la tubulure de sortie *b* permettent de suivre la marche de la distillation et de la régler suivant leurs indications.

L'appareil présente trois variables qui lui donnent une grande sensibilité et mettent son fonctionnement absolument à la discrétion de l'opérateur, ce sont :

- 1° L'écoulement de l'eau du refroidisseur B;
- 2° Le débit du siphon S;
- 3° L'intensité de l'ébullition.

L'appareil, comme on le conçoit, pourra fonctionner de plusieurs façons. Ou bien en faisant circuler convenablement l'eau du refroidisseur, la condensation y sera complète et alors le liquide accumulé en A distillera sous la seule action des vapeurs du tube *a*, ou bien en réglant la réfrigération en B la condensation n'y sera que partielle et les vapeurs non condensées ne distilleront qu'en barbotant dans le liquide de A et s'y analysant.



Le thermomètre du tube central *a* monte progressivement tandis que celui de la tubulure de départ *b* passe brusquement du point d'ébullition d'un flegme au suivant.

Voici maintenant quelques exemples pour montrer la puissance remarquable de cet appareil peu encombrant que j'emploie couramment et exclusivement depuis un an.

C'est d'ailleurs en 1893 que j'ai imaginé cet appareil et le premier essai que j'en ai fait, avec un modèle grossier et incommode que j'avais construit moi-même, m'a donné sur un litre de vin à 10°-11° et du premier coup :

Alcool à 90°.....	100°
Alcool à 20°.....	20

Le liquide de l'analyseur marquait 70.

Expérience du 3 mars 1893.

A. Mélange de :

Éther à 65°.....	500°
Alcool absolu.....	1000
Eau.....	1500
Recueilli à 35-36°.....	470° d'éther à 64°5
80-82°.....	1000 d'alcool à 89°
Puis.....	115 d'alcool à 85°4

Dans l'analyseur restait 105 centimètres cubes d'alcool à 8°,4 et la cucurbite renfermait 1250 centimètres cubes d'eau privée d'alcool.

B. Mélange de :

Alcool à 89°,2.	1000°
Méthylène de dénaturation.....	1000

renfermant 25 0/0 d'acétone : soit 250 centimètres cubes

Recueilli à 56-59°.....	245° d'acétone
59-66°.....	45 —
66-69°.....	465 d'alcool méthylique
69-79°.....	415 —

Restait dans le ballon 830 centimètres cubes d'alcool bouillant à 80°.

En diluant le mélange avec 50 0/0 d'eau, la séparation aurait été plus complète.

C. Mélange de :

Benzine.....	925°
Toluène.....	925
Recueilli à 80-85°.....	700° de benzine cristallisée.

D. En rectifiant avec cet appareil le méthylène commercial, j'obtiens couramment 50 0/0 d'alcool méthylique exempt d'acétone, d'une saveur agréable sans arrière goût; le méthylène doit être dilué d'au moins 2 fois son volume d'eau.

Appareil industriel. — L'appareil industriel dont la description complète est donnée au brevet ne diffère de l'appareil de laboratoire qu'en ce qu'il comprend plusieurs éléments et quelques perfectionnements de détails que permettent ses dimensions et qui réalisent des récupérations de chaleurs, le schéma ci-contre montre la succession des éléments.

N° 72. — Mesures cryoscopiques; par M. A. PONSOT.

J'ai déjà publié les résultats d'expériences sur la détermination du point de congélation des solutions étendues de sucre de canne (*Thèse*, 1896, p. 52).

Je me suis proposé de recommencer ces expériences en employant un autre appareil : l'appareil classique de M. Raoult auquel j'ai fait subir quelques modifications.

Je l'ai protégé latéralement, le mieux possible, contre tout réchauffement. A la partie supérieure, j'ai disposé, sur le couvercle, 2 vases métalliques, l'un fixe et l'autre mobile, dans lesquels j'ai mis un mélange réfrigérant dont la température doit être voisine de celle de congélation de la solution en expérience. J'ai remplacé l'éprouvette cryoscopique en verre épais, *une éprouvette à gaz* par une autre en verre le plus mince possible, à fond plat; elle repose sur du liège. Je l'ai séparée de l'éprouvette au contact du réfrigérant, par une lame de laiton très mince et bien brillante, et par du drap, en ayant soin de laisser un intervalle entre le laiton et l'éprouvette cryoscopique. Le bouchon de caoutchouc a été remplacé par un bouchon formé de rondelles de drap placées entre deux plaques de laiton; ce bouchon fermant l'éprouvette cryoscopique se trouve placé sous le vase métallique mobile, rempli de mélange réfrigérant, et l'ensemble est traversé par le thermomètre.

L'agitateur est composé de lames et de fils de platine fixés à la tige du thermomètre; une grande lame percée de trous entoure le réservoir du thermomètre, d'autres lames sont enroulées en hélice; les fils de platine forment un treillis très lâche s'étendant dans toute la solution.

Pour produire l'agitation, j'avais d'abord employé une rotation continue de la tige du thermomètre, mais j'ai remarqué qu'en changeant alternativement le sens de la rotation, les paillettes de

glace étaient mieux disséminées dans toute la solution, avec un mouvement beaucoup moins rapide du thermomètre.

La lecture du thermomètre se fait avec la lunette d'un cathétomètre, le thermomètre étant en repos.

J'ai renoncé à employer pour cette lecture le vernier du cathétomètre pour la raison suivante : comme on le verra dans la suite, il est nécessaire que toutes les opérations concernant une détermination du point de congélation soient effectuées dans le moins de temps possible; on n'est donc pas certain d'avoir disposé le thermomètre verticalement; alors il faudrait faire 6 visées et 6 lectures du vernier, ce qui demanderait un temps trop long. Avec un micromètre dans l'oculaire, ce serait moins long, mais, n'en ayant pas, j'ai essayé d'apprécier directement la position du ménisque entre deux traits du thermomètre et de faire rapidement deux lectures : dans l'une, les divisions du thermomètre sont en avant de la colonne de mercure, dans l'autre, elles sont en arrière.

La distance de deux traits est de $1/2$ millimètre; la lunette grossit 50 fois environ. Les corrections de calibrage et de pression intérieure étant données sur un graphique en dixièmes et en centièmes de divisions, dans mon appréciation, j'estime les dixièmes et les centièmes de division. Chaque division vaut $1/2000^\circ$ de degré, la lecture est donc donnée en $1/20000^\circ$ de degré; on verra plus loin quelle en est à peu près la précision.

La grande sensibilité du thermomètre m'a permis de faire des remarques très utiles :

Je porte le réfrigérant à une température voisine de zéro (entre 0° et -0.05°) et je maintiens cette température à peu près constante. (La température du réfrigérant est donnée par un thermomètre dont chaque division vaut $1/60^\circ$ de degré environ.) Je mets de la glace dans les vases surmontant le réfrigérant.

Dans une éprouvette cryoscopique, je mets de l'eau distillée, je l'amène en surfusion dans un réfrigérant autre que celui de l'appareil cryoscopique; je fais cesser la surfusion, et, continuant de refroidir, j'ai, outre les paillettes de glace, une gaine de glace adhérente aux parois de l'éprouvette. Je transporte cette éprouvette (après l'avoir essuyée) avec le thermomètre dans l'appareil cryoscopique, je produis l'agitation, et je fais la lecture de la température à des intervalles de deux minutes; la température baisse jusqu'à une valeur fixe, invariable.

Recommençant avec de l'eau de même provenance, même observation, même lecture finale.

Une agitation rapide tend à élever la température; mais avec

l'agitation que j'emploie, 1 rotation alternée par seconde, l'influence de l'agitation est si faible que je n'ai pas constaté de changement certain par le repos.

J'estime que la lecture du thermomètre correspond au zéro vrai, dans les conditions de pression où se trouvent la glace et le thermomètre; je l'ai d'ailleurs vérifié. On peut, à ce sujet, remarquer que quand la congélation de l'eau a été produite après une grande surfusion, toutes les parties de l'agitateur sont recouvertes de glace.

Le bain réfrigérant de l'appareil cryoscopique étant à une température bien plus basse que zéro, mais constante, il s'établit dans l'éprouvette cryoscopique une température stationnaire pendant assez longtemps; mais elle ne reste telle que si l'agitation ne varie pas; elle est plus basse que le vrai zéro, mais s'en rapproche de plus en plus si on augmente l'agitation. Avec l'agitation employée ordinairement, l'affaissement du zéro par suite du rayonnement est d'environ 1 millième de degré par degré de rayonnement.

En employant la méthode usuelle pour la détermination du zéro, j'ai fait les remarques suivantes :

Ayant produit la surfusion de l'eau dans l'éprouvette, je la place dans l'appareil cryoscopique, six minutes plus tard, je lis le degré de surfusion; je fais cesser cette surfusion par une parcelle de glace, et j'observe de minute en minute la marche du thermomètre.

Après un maximum atteint en moins de deux minutes, la température baisse, passe par un minimum, puis remonte et dépasse même le premier maximum, puis enfin reste stationnaire; il faut attendre plus de vingt minutes pour observer ces variations.

Je recommence cette expérience en réduisant à 5, 4, 3, 2, 1 minutes, le temps écoulé entre l'introduction de l'éprouvette dans l'appareil et l'addition d'une parcelle de glace; j'observe des variations de la température comme précédemment, mais de moins grande amplitude et dans un temps moindre; il s'établit toujours la même température finale, tandis que le premier maximum était variable et de plus en plus élevé.

Si on fait cesser la surfusion en même temps qu'on transporte l'éprouvette cryoscopique dans l'appareil, on observe que la température atteint une valeur maximum qui se maintient; j'ai observé quelquefois un abaissement à la suite de ce maximum, mais la température est revenue très vite à celle du maximum. Ce maximum est la température observée avec une gaine de glace; c'est le vrai zéro.

En opérant de cette manière plusieurs fois de suite, on obtient des lectures identiques (corrigées de la pression extérieure), toute-

fois, il est arrivé que la première lecture a été différente des autres ; cela est dû à ce que les parties entourant l'éprouvette cryoscopique n'étaient pas dans l'équilibre thermique qui s'établit après la première détermination.

Quand l'éprouvette cryoscopique est placée quelques minutes dans l'appareil avant de faire cesser la surfusion, les lectures après la congélation donnent d'abord un zéro trop bas, parce que les parties entourant l'éprouvette ont été refroidies par elle avant la cessation de la surfusion et qu'ensuite elles la refroidissent, c'est-à-dire agissent comme un réfrigérant.

J'ai utilisé ces remarques, pour décider la marche à suivre pour déterminer le point de congélation d'une solution. Voici comment j'opère :

Je fais 320 centimètres cubes de solution, je les divise également entre deux éprouvettes cryoscopiques ; je produis la congélation dans l'une ; je la dispose dans l'appareil avec le thermomètre. Je règle la température du réfrigérant, pour que celle de la solution congelée reste invariable et j'attends ensuite vingt minutes pour que l'appareil entier soit à peu près dans un régime constant au point de vue des échanges de chaleur.

Alors j'enlève l'éprouvette de l'appareil, je fais fondre rapidement la glace ; j'ôte le thermomètre que je place dans l'éprouvette contenant la deuxième moitié de la solution originelle déjà amenée en surfusion. Au degré de surfusion voulu, j'enlève cette éprouvette du réfrigérant, je l'essue, je lis le degré de surfusion, j'ajoute une parcelle de glace, et, en agitant, je transporte l'éprouvette dans l'appareil ; je fixe le thermomètre, je produis l'agitation, toutes ces opérations étant effectuées dans le moins de temps possible.

De cette manière, quand la solution est apportée dans l'appareil, sa température n'est plus qu'à quelques centièmes de degré au-dessous de celle du milieu environnant, elle ne tarde pas à monter et à l'atteindre, de telle sorte que ce milieu n'exerce qu'une action thermique très faible, et que la surfusion cesse complètement dans des conditions telles que l'éprouvette cryoscopique est presque isolée au point de vue calorifique.

Je fais des lectures de la température et je note simultanément le temps à l'aide d'un chronomètre.

Quand une expérience a été bien conduite, la température maximum observée reste invariable ; il y a quelquefois, comme dans la détermination du zéro, une petite chute de température après le maximum et la température reste ensuite invariable.

Quand la température du réfrigérant est trop élevée, la température monte progressivement et lentement à partir de la température correspondant au maximum précédent.

Dans le cas contraire, elle baisse peu à peu; il y a un véritable maximum; mais il n'y a pas de température stationnaire, pas d'équilibre de température, pas de point de congélation. Toutefois en employant un thermomètre peu sensible, la température pourrait paraître stationnaire pendant quelques minutes après que le maximum a été atteint; c'est cette température qu'on prend généralement pour point de congélation.

Dans les expériences, dont les résultats vont être donnés, j'ai eu pour collaborateur M. Tangl, dont l'aide m'a été très précieuse. En particulier, pour la lecture de la température, après que j'eusse mis au point aussi parfaitement que possible le sommet de la colonne de mercure dans le thermomètre, et fait les deux lectures nécessaires, M. Tangl a fait également deux lectures sans changer la mise au point. Nous avons noté le temps correspondant à chaque observation. Lorsque nous avons été d'accord que la température avait été constante pendant au moins dix minutes (à 0,02 de division près) l'expérience a cessé. Chacun de nous a écrit la lecture la plus probable correspondant au point de congélation avant toute communication des résultats.

Voici les lectures, les unités représentent les dixièmes de division.

DÉTERMINATION DU ZÉRO.	PONSOT.	TANGL.	DIFFÉRENCE.
27 janvier.			
Après surfusion.....	4137,4	4137,2	— 0,2
Gaine de glace.....	4137,8	4136,9	+ 0,1
Après surfusion.....	4137,9	4137,7	— 0,1
Zéro adopté.....		4137,8	"
Solution n° 1.....	4134,4	4134,0	— 0,4
— n° 2.....	4130,3	4130,6	+ 0,3
— n° 3.....	4127,8	4127,7	— 0,1
— n° 4.....	4125,1	4124,9	— 0,2
— n° 5.....	4121,7	4122,0	+ 0,3
28 janvier.			
Après surfusion.....	4138,9	4138,5	— 0,4
—.....	4138,4	4137,9	— 0,5
Gaine de glace.....	4138,6	4138,5	— 0,1
Zéro adopté.....	4138,5	4138,4	— 0,1
Solution n° 1.....	4104,5	4104,3	— 0,2
— n° 2.....	4069,6	4069,5	— 0,1
— n° 3.....	4034,9	4035,0	+ 0,1

La plus grande différence de lecture est 0,5. M. Tangl n'ayant pas la même vue que moi, je crois qu'on peut admettre que l'erreur maximum personnelle de chacun de nous, ou tout au moins l'erreur maximum de la moyenne de nos lectures est inférieure à 0,5. En admettant 0,4, on peut dire que la lecture est faite avec une erreur plus petite que $1/25^{\circ}$ de division, ou que $0^{\circ},0002$.

Je joins à ces résultats ceux de deux autres séries d'expériences que j'ai faites seul.

29 janvier.

Deux déterminations du zéro.....	4138,6
Solution n° 1 à différents degrés de surfusion.	3808,0
	3806,7
	3805,0
Solution n° 2 à différents degrés de surfusion.	3025,0
	3015,0
	3012,5

Correction de la concentration par suite de la formation de glace.

La méthode la plus rigoureuse à employer pour connaître la concentration de la partie restée liquide d'une solution après la congélation, est de décantier cette partie liquide et d'en chercher la concentration par une analyse quantitative.

J'ai fait avec M. Tangl une série d'observations sur une solution de sucre à des degrés différents de surfusion ; j'ai noté cette surfusion. M. Jobin a bien voulu, avec un de ses saccharimètres, me déterminer la concentration de chaque solution décantée, ce qui m'a permis de trouver le poids de l'eau congelée en fonction de la surfusion. J'en ai déduit que la masse en eau des parties dont la température est élevée en même temps que celle de la solution, par suite de la formation de glace, est d'environ 40 grammes. En employant 160 grammes de solution, la quantité d'eau congelée dans une solution très étendue est avec une grande approximation

$$200\delta : 80 - \frac{\delta}{4}$$

δ étant le degré de surfusion.

Cette relation convient pour les solutions étendues de sel marin. Une même solution de sel marin m'a donné les résultats suivants :

NUMÉROS des expériences.	ABAISSMENT observé.	SURFUSION.	ABAISSMENT corrigé.
I.....	475,6	0,93	469,4
II.....	482,0	1,68	469,4
III.....	471,3	0,39	468,3
IV.....	470,0	0,23	468,3

L'abaissement corrigé se rapporte à la solution originelle. Il y a entre les nombres qui le donnent une différence de 1, ou 0^e,0005 ; mais je crois qu'elle est due plutôt à une erreur accidentelle qu'à une correction défectueuse.

Le tableau suivant donne, dans la première colonne, les abaisséments observés ; c'est la moyenne des résultats de M. Tangl et des miens, les corrections de calibrage, de pression intérieure et extérieure étant faites.

La deuxième colonne donne la concentration corrigée, c'est-à-dire celle de la partie restée liquide de la solution. Poids du sucre dans 100 centimètres cubes.

La troisième colonne donne l'abaissement produit par 1 molécule de sucre dissoute dans 100 grammes d'eau.

La quatrième colonne donne l'erreur accidentelle probable de chaque observation.

PREMIÈRE SÉRIE.			
0 ^e 0019	0 ^e 0323	20,33	+ 0 ^e 0001
0,0039	0,0645	20,67	+ 0,0002
0,0053	0,0973	18,74	+ 0,0001
0,0067	0,1261	18,26	- 0,0004
0,0084	0,1537	18,79	- 0,0001
DEUXIÈME SÉRIE.			
0,0174	0,3234	18,40	- 0,0001
0,0352	0,6465	18,56	+ 0,0001
0,0529	0,9730	18,48	0
TROISIÈME SÉRIE.			
0,1693	3,0364	18,73	+ 0,0001
0,1698	3,0502	18,70	- 0,0002
0,1700	3,0465	18,74	+ 0,0001
QUATRIÈME SÉRIE.			
0,5716	9,7289	18,94	- 0,0009
0,5767	9,7770	19,02	+ 0,0015
0,5779	9,6962	18,96	- 0,0003

Pour calculer les erreurs accidentelles, j'utilise la remarque tirée de mes anciennes expériences que, pour les solutions très étendues (les deux premières séries), l'abaissement moléculaire ne varie pas avec la concentration. Je calcule l'abaissement moléculaire moyen de chaque série en employant la méthode des moindres carrés, pour les deux premières séries, et en prenant la moyenne arithmétique pour les deux dernières. Je trouve 19,04-18,50-18,725-18,97. J'admets ensuite que la correction de surfusion est rigou-

reuse. L'erreur accidentelle est l'excès de l'abaissement observé sur l'abaissement qui donnerait comme abaissement moléculaire celui de la série.

Excepté pour la dernière série, les erreurs sont en général plus petites que l'erreur maximum de lecture, la grande précision recherchée dans les lectures n'est donc pas inutile. De plus, ces erreurs accidentelles comprenant à la fois les erreurs de lecture et de manipulation, on conclut que ces dernières sont négligeables.

L'ensemble des résultats de chaque série peut comporter une erreur systématique dont il est difficile de fixer la grandeur. On peut d'abord comparer ces résultats à d'autres obtenus dans des conditions expérimentales différentes, afin de voir, s'il est possible, le rapport entre le changement de condition expérimentale et le changement de résultats.

D'après l'ensemble des résultats obtenus en 1895, j'avais conclu que l'abaissement moléculaire (1 mol. dans 100 gr. d'eau) avait une valeur limite de 18,77 et qu'il croissait lentement avec la concentration. Le tableau ci-dessous montre la comparaison de ces résultats à ceux que je viens de donner.

Dans la première colonne, se trouvent les abaissements moléculaires de 1895 ; dans la deuxième, les abaissements moléculaires actuels correspondant aux mêmes concentrations ; dans la troisième, la valeur relative de la différence ; dans la quatrième, la différence sur l'abaissement maximum observé dans la série, en supposant les corrections de surfusion rigoureuses.

18.77	19.04	$+\frac{1}{69}$	$+ 0.0001$
18.78	18.50	$-\frac{1}{68}$	$- 0.0008$
18.79	18.725	$-\frac{1}{288}$	$- 0.0006$
18.87	18.97	$-\frac{1}{180}$	$+ 0.005$

Les trois premières séries donnent des résultats assez concordants ; il n'en est pas de même de la quatrième ; on a déjà remarqué que les erreurs accidentelles de cette série étaient déjà importantes.

Je crois utile de faire remarquer que mes récentes expériences n'ont pas été faites avec le même appareil que les anciennes ; que l'agitateur était très différent, ainsi que le mode d'agitation ; j'ai employé du sucre candi d'une provenance différente ; 160 centi-

mètres cubes de solution au lieu de 120 centimètres cubes, ce qui a nécessité une autre correction de surfusion; enfin, j'ai opéré dans l'air à $+1^{\circ}$ ou $+2^{\circ}$, tandis que mes anciennes expériences avaient été faites dans l'air à 16° environ.

Mes résultats sont assez concordants avec les résultats les plus récents donnés par Abegg (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, 1896, Bd 20, heft 2, p. 230); quatre séries d'expériences ont fourni pour abaissement moléculaire limite 18,9; 18,2; 18,9; 18,45; moyenne 18,61, qui concorde exactement avec le nombre qu'on obtiendrait avec mes deux premières séries réunies, par la méthode des moindres carrés. Cela ne prouve pas que ce soit le nombre le plus probable pour l'abaissement moléculaire limite; j'estime que, pour trouver cet abaissement, il faut avoir des séries d'abaisssements allant jusqu'à plusieurs degrés au-dessous de zéro, chercher la courbe ou l'équation rendant le mieux compte de l'ensemble des résultats; on trouvera facilement l'abaissement limite.

Mes résultats sont très différents de ceux que M. Raoult a donnés en 1892 (*C. R.*, 1892). Ils sont environ 1,09, 1,08, 1,07 fois plus petits.

Après la critique que j'avais faite de ces résultats, M. Raoult ayant étudié l'influence du rayonnement dans les mesures cryoscopiques, a trouvé que pour avoir les abaisssements vrais, il fallait diviser les abaisssements qu'il avait donnés par 1,002 (*C. R.*, 1896). Cette correction laisse encore subsister entre les résultats de M. Raoult et les miens des différences atteignant $0^{\circ},06$ par degré d'abaissement.

Je crois que ces différences, qui se retrouvent pour d'autres solutions, tiennent aux conditions différentes dans lesquelles nous opérons. En particulier, M. Raoult emploie comme éprouvette cryoscopique une éprouvette en verre épais, une éprouvette à gaz (voir sa *Conférence à la Société chimique*, du 19 mai 1894). Or, quand on fait cesser la surfusion, on peut admettre que les parois de l'éprouvette ont la température du contenu. En moins de deux minutes, le maximum de température est atteint; il est bien certain qu'à cause de la mauvaise conductibilité du verre (le réfrigérant étant d'ailleurs à $0^{\circ},25$ au-dessous du point de congélation), les parois de l'éprouvette n'ont pas eu le temps de se réchauffer, et qu'elle agit par conséquent comme un réfrigérant. De telle sorte que la température lue dépend beaucoup de la vitesse d'agitation; l'agitation favorise la formation de glace, mais elle favorise aussi l'action réfrigérante de l'éprouvette. Dans tous les cas, on a un point de congélation plus bas qu'avec une éprouvette mince.

L'affaissement du point de congélation n'est pas le même avec l'eau pure et avec une solution, de sorte qu'on a un abaissement trop grand pour une solution donnée. Quant à la valeur relative de l'erreur, elle pourrait être déterminée sur des solutions concentrées, mais elle serait trop incertaine sur des solutions diluées ; le mieux est de l'éliminer complètement.

Quand on emploie une gaine de glace, il faut attendre que cette gaine de glace soit bien à la température de la solution congelée qu'elle renferme.

Contrairement à M. Raoult, Loomis (*Berichte*, 1893, p. 801) trouve des résultats plus petits que les miens ; de plus, il trouve que l'abaissement moléculaire décroît toujours avec une plus grande dilution, et même très vite pour des solutions très diluées. Je suppose qu'il y a dans ses expériences une erreur systématique due à l'emploi d'eau et de solutions aérées.

Ce qui m'autorise à faire une telle supposition, ce sont les résultats que j'ai obtenus dans ces conditions le même jour : 26 janvier 1897.

Abaissements en 1/2000° de degré.	Abaissement moléculaire.
1,2	12,9
1,9	10,1
5,6	15,45
15,2	16,31
38,6	17,64

Constante cryoscopique de l'eau. — On connaît la relation suivante donnant l'abaissement moléculaire limite ; la concentration étant de n molécules dans 100 grammes (de solution ou d'eau, cela est indifférent à la limite) :

$$\text{Abaissement moléculaire limite} = \lim \frac{\text{abaissement}}{n} = i \frac{RT_0^2}{E_0} \cdot \frac{1}{100},$$

i étant défini par la relation $\pi v = iRT_0$.

π pression osmotique exercée par 1 molécule dans un volume v de solution.

La constante cryoscopique $\frac{RT_0^2}{100E_0}$ peut être calculée avec une

approximation qui dépend de celle des constantes R , E , I_0 .

Expérimentalement, les mesures cryoscopiques et osmotiques pourraient la donner, si elles étaient effectuées avec une précision suffisante. Je crois que l'erreur maximum sur le nombre 18,77 que j'ai donné ne dépasse pas 1 0/0. Mais les expériences de Pfeffer

sur la pression osmotique des solutions de sucre ne permettent pas d'affirmer que $i=1$ rigoureusement, ni donner une valeur de i certaine.

Pour ces raisons, la constante cryoscopique de l'eau n'est pas encore connue avec précision.

N° 73. — Sur les éthylisoamylamines; par M. Aug. DURAND.

J'ai obtenu ces bases par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'isoamylamine.

Voici le procédé employé :

Dans un ballon d'un litre environ, muni d'un entonnoir à robinet et d'un tube à dégagement, on place 25 grammes d'isoamylamine pure et sèche. On fait couler peu à peu 55 grammes d'iodure d'éthyle sur l'isoamylamine. Le mélange s'échauffe, entre en ébullition et, après refroidissement, on obtient une masse pâteuse, formée à la fois par les iodures des bases primaire, secondaire et tertiaire.

On dissout la masse dans l'eau, on chasse par ébullition l'excès d'iodure d'éthyle, on ajoute une solution de potasse et l'on chauffe. Les bases qui distillent sont reçues dans un excès d'acide chlorhydrique étendu. Du mélange des chlorhydrates de bases, on peut alors séparer la base secondaire, c'est-à-dire l'éthylisoamylamine à l'état de dérivé nitrosé. A cet effet, le mélange est additionné de 30 grammes de nitrite de sodium dissous dans une petite quantité d'eau. Le nitrite agit sur la base secondaire et fournit la nitrosoéthylisoamylamine.

On chauffe pour favoriser la réaction, le liquide passe par diverses colorations allant du jaune au rouge sale, et l'on voit enfin apparaître à la surface une couche huileuse qui est le dérivé nitrosé de l'éthylisoamylamine.

On ajoute de l'eau au mélange et l'on chauffe. Le dérivé nitrosé est entraîné par l'eau en même temps qu'une portion de la base tertiaire. Dans la partie qui distille, la nitrosoéthylisoamylamine se rassemble de nouveau à la surface. On la sépare avec l'entonnoir à robinet. Des lavages successifs à l'eau acidulée et à l'eau pure font sensiblement diminuer le produit qui est enfin desséché sur chlorure de calcium.

En partant des nombres indiqués, nous avons obtenu 23 grammes de nitrosoéthylisoamylamine, soit 56 0/0 de la quantité totale d'isoamylamine employée au début. Une portion de cette base est

transformée, en effet, en base tertiaire et une autre partie passe directement à l'état d'iodhydrate.

Nitrosoéthylisoamylamine $\left(\text{Az} \begin{array}{l} \text{AzO} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^{11} \end{array} \right)$. — C'est un liquide

épais, d'une très belle couleur jaune d'or, légèrement soluble dans l'eau, à laquelle il communique une teinte jaune prononcée. Son odeur est forte, persistante, un peu suffocante et rappelle en même temps celle des composés amyliques et de la menthe poivrée. Elle bout à 144° sous une pression de 85 millimètres.

A l'analyse, 0^{gr},307 de matière ont donné 52 centimètres cubes d'azote à 15° et sous 758 millimètres, ce qui correspond à

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	19.73	19.44

Ethylisoamylamine $\left(\text{Az} \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^{11} \\ \text{H} \end{array} \right)$. — Lorsqu'on traite le dé-

rivé nitrosé de l'éthylisoamylamine par l'acide chlorhydrique concentré, au réfrigérant ascendant, on voit le mélange jaunir davantage; il y a dégagement de vapeurs nitreuses, production de divers composés chlorés et du chlorhydrate d'éthylisoamylamine. Ce chlorhydrate est traité par une solution de soude. Par distillation, il passe la base secondaire qui se rassemble à la surface du liquide en une couche huileuse. On sépare à l'aide de l'entonnoir à robinet. L'éthylisoamylamine ainsi obtenue, lavée, séchée sur potasse et redistillée, passe à 127° sous pression normale.

L'éthylisoamylamine est un liquide incolore, épais, d'une odeur forte, ammoniacale; il est peu soluble dans l'eau. Sa densité est 0,764.

A l'analyse, 0^{gr},403 du produit ont donné 44 centimètres cubes d'azote à 19° et sous 755 millimètres, ce qui correspond à :

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.....	12.48	12.17

J'ai préparé les combinaisons suivantes de cette base.

Chloroplatinate d'éthylisoamylamine $\left(\text{Az} \begin{array}{l} \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^6\text{H}^{11} \\ \text{H} \end{array} \right) \cdot \text{HCl} \right) \cdot \text{PtCl}_4$.

— Ce composé se produit facilement en laissant évaporer un mélange de deux solutions de chlorhydrate d'éthylisoamylamine et de chlorure de platine. Il cristallise en belles aiguilles de couleur rouge orangé.

Par calcination, 0^{gr},415 de ce sel ont donné 0^{gr},126 de platine, ce qui correspond à :

	Trouvé.	Calculé.
Pt 0/0	30.42	30.36

Chloroaurate d'éthylisoamylamine (AzH.C²H⁵.C³H¹¹.HCl)AuCl³.

— Ce sel est obtenu par le mélange, en proportions calculées, du chlorure d'or et du chlorhydrate de base. C'est un liquide sirupeux, jaune, insoluble dans l'eau, presque incristallisable. Pourtant, à la longue, il donne quelques petites aiguilles de couleur rouge orangé formant de très fines arborisations.

A l'analyse, 0^{gr},420 de matière ont donné, par calcination, 0,181 d'or, ce qui correspond à :

	Trouvé.	Calculé.
Au 0/0	43.02	42.86

Oxalate d'éthylisoamylamine $\left(\begin{array}{c} \text{COOHAzH.C}^2\text{H}^5.\text{C}^3\text{H}^{11} \\ | \\ \text{COOHAzH.C}^2\text{H}^5.\text{C}^3\text{H}^{11} \end{array} \right)$. — Est

obtenu par saturation directe de la base par une solution d'acide oxalique. Il cristallise en houppes légères d'aiguilles soyeuses et nacrées.

A l'analyse, 0^{gr},456 de ce sel précipités par un sel de calcium ont donné 0^{gr},141 de carbonate de calcium, d'où :

	Trouvé.	Calculé.
Acide oxalique 0/0	28.21	28.12

Diéthylisoamylamine $\left(\text{Az} \begin{array}{c} \swarrow \text{C}^2\text{H}^5 \\ \text{C}^2\text{H}^5 \\ \searrow \text{C}^3\text{H}^{11} \end{array} \right)$. — Lorsqu'on traite le

mélange des chlorhydrates des bases secondaire et tertiaire par le nitrite de sodium, afin d'isoler l'éthylisoamylamine à l'état de dérivé nitrosé, la base tertiaire reste en grande partie dans le liquide qui n'a pas distillé et une autre portion accompagne la nitrosoéthylisoamylamine.

La diéthylisoamylamine s'obtient en chauffant le chlorhydrate correspondant avec un léger excès de soude.

Voici le procédé opératoire : Dans le ballon même qui contenait le mélange des chlorhydrates et après entraînement du dérivé nitrosé de la base secondaire, on ajoute les liquides provenant du lavage à l'eau acidulée du dérivé nitrosé et l'on traite par une solution de soude. Il passe à la distillation un liquide incolore qui vient former à la surface une couche huileuse. C'est la diéthylisoamylamine qu'on sépare à l'aide de l'entonnoir à robinet.

Cette base lavée, séchée, rectifiée, bout à 152° ou, après correction, à 155°.

Le dosage d'azote donne les chiffres suivants : 0^{sr}, 450 de matière ont fourni 39 centimètres cubes d'azote à 16° sous 760 millimètres, ce qui correspond à :

	Trouvé.	Calculé.
Az 0/0.	10.08	9.79

La diéthylisoamylamine est un liquide épais, incolore, d'une odeur rappelant celle de la pyridine. Sa solubilité dans l'eau est faible, elle diminue avec la température. Il suffit de présenter à la flamme un tube à essai contenant une solution aqueuse de cette base pour constater que le liquide se trouble. Cette base est d'ailleurs identique à celle obtenue par Hofmann (1), par la décomposition de l'iodure de triéthylisoamylammonium.

J'ai obtenu quelques combinaisons de la diéthylisoamylamine, parmi lesquelles le picrate.

Picrate de diéthylisoamylamine $\text{Az}(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{C}^2\text{H}^{11}.\text{C}^6\text{H}^3\text{OH}(\text{AzO}^2)^3$. — Ce sel a été obtenu par union directe de l'acide et de la base. Il est cristallisé en grandes aiguilles plates ou en lamelles brillantes d'un jaune éclatant, fusibles à 75°.

(Travail fait au laboratoire de chimie industrielle de la Faculté des sciences de Marseille.)

N° 74. — Sur quelques nouveaux acides γ -cétoniques ; par M. T. KLOBB.

Les éthers alcoylphénacylcyanacétiques



se laissent facilement saponifier par les alcalis à froid, ainsi que je l'ai établi précédemment (2). Mais si l'on chauffe, il ne tarde pas à se dégager de l'ammoniaque. J'ai reconnu que l'action des alcalis à chaud produisait un dédoublement très net qui peut se représenter par l'équation :



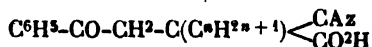
On obtient ainsi des acides exempts d'azote, dont un seul, l'acide

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 78, p. 279.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 45, p. 773.

éthylphénacylacétique, avait été préparé jusqu'ici. Je vais décrire rapidement la préparation et les caractères de ces acides.

Au lieu de partir des *acides* alcoylphénacylcyanacétiques



il est plus simple de se servir de leurs éthers, auxquels on accède directement par alcoylation des éthers phénacylcyanacétiques (1).

Acide méthylphénacylacétique $\text{C}^6\text{H}_5\text{-CO-CH}^3\text{-CH}(\text{CH}^3)\text{-CO}^2\text{H}$. — A 65°, 98 de méthylphénacylcyanacétate de méthyle dissous dans 100 grammes d'alcool chaud on ajoute la quantité théorique de soude caustique (3 mol.), soit 90 centimètres cubes d'une solution normale à 40 grammes NaOH par litre, puis encore 20-30 grammes d'eau. Le mélange reste limpide. On porte à l'ébullition, puis on abandonne le tout au bain-marie ; bientôt, le dégagement d'ammoniaque commence, et en moins de deux heures la réaction s'achève. On évapore pour chasser l'alcool, on étend le liquide peu coloré qui reste avec environ 250 grammes d'eau, on acidule à l'acide sulfurique et l'on extrait à l'éther. Par évaporation spontanée, ce dissolvant abandonne des faisceaux de longues aiguilles souillées d'une matière résinoïde. On les purifie en les dissolvant dans du chloroforme bouillant et en précipitant par de la ligroïne. Pour obtenir des cristaux tout à fait blancs, il faut faire des cristallisations alternatives dans l'eau bouillante et dans le mélange de chloroforme et de ligroïne. Le rendement en acide pur est de 65-70 0/0 de la quantité théorique.

Il est bon d'observer que la décomposition ne se fait bien nettement qu'en solution hydro-alcoolique. En présence de l'alcool seul, il se précipite un sel de sodium peu soluble de l'acide cyané primitif qu'un excès d'alcali ne décompose que très difficilement ; de plus le mélange se colore.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{11}\text{H}^{10}\text{O}^2$.
C.....	68.54	68.75
H.....	6.42	6.25

Propriétés. — L'acide méthylphénacylacétique cristallise en aiguilles blanches, fusibles à 136° et se sublimant sans décomposition à une température plus élevée. Il est peu soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau bouillante

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 10, p. 145.

dont il se dépose par refroidissement sous la forme caractéristique de *plumes de paon*. Il se dissout bien dans la plupart des dissolvants organiques.

Le sel de *potassium* cristallise nettement; il est très soluble dans l'eau.

Acide éthylphénacylacétique $C^6H^5-CO-CH^2-CH(C^2H^5)-CO^2H$. — On le prépare comme le précédent en partant de l'éthylphénacylcyanacétate d'éthyle. Le produit de la réaction est neutralisé par l'acide sulfurique et épuisé à l'éther. L'acide brut se dépose du sein de sa solution éthérée sous forme de petits mamelons cristallins blancs imprégnés d'une substance visqueuse et colorée. On le purifie en le dissolvant dans le benzène chaud et précipitant par de la ligroïne; finalement on fait recristalliser dans l'eau bouillante.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{14}H^{14}O^2$.
C.....	69.78	69.90
H.....	7.14	6.79

Propriétés. — Petites aiguilles blanches fusibles à 83° , sublimes, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, assez solubles dans la plupart des dissolvants organiques.

Dittrich et Paal (1) avaient déjà obtenu cet acide en chauffant à 150° l'acide α -éthyl- β -benzoylisosuccinique



du moins on ne peut douter de l'identité des deux corps, Dittrich et Paal ayant trouvé pour le point de fusion $81-83^\circ$.

Acide propylphénacylacétique $C^6H^5-CO-CH^2-CH(C^3H^7)-CO^2H$. — Se prépare en prenant comme point de départ les éthers propylphénacylcyanacétiques (2). L'acide brut se sépare du sein de sa solution éthérée sous forme d'une huile colorée qui ne se prend en masse qu'après plusieurs jours de repos. Quand la cristallisation cesse de faire des progrès, on reprend par une grande quantité d'eau bouillante; par refroidissement, l'acide se dépose en petites

(1) *Berichte*, t. 24, p. 3446.

(2) Ces éthers n'avaient pas encore été décrits. Le propylphénacylcyanacétate de méthyle cristallise nettement dans l'alcool méthylique, il fond à 88° ; le propylphénacylcyanacétate d'éthyle, après purification dans un mélange d'éther et de ligroïne, constitue de gros cristaux fusibles à $48-49^\circ$.

aiguilles tout à fait blanches. La ligroïne réussit également bien pour cette purification. Point de fusion : 56°.

Analyse.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{10}O^2$.
C.....	70.68	70.90
H.....	7.49	7.27

Acide benzylphénacylacétique $C^6H^5-CO-CH^2-CH(C^7H^7)-CO^2H$. — Les éthers benzylphénacylcyanacétiques sont décomposés par la potasse tout aussi nettement que leurs congénères à radical alcoolique gras, et le rendement en acide cétonique est encore très satisfaisant. Dans une préparation, avec trois grammes de benzylphénacylcyanacétate d'éthyle, on a obtenu 1^{re},80 d'acide benzylphénacylacétique pur, soit 72 0/0 de la quantité théorique.

Pour le préparer, on procède comme il a été dit pour les acides précédents; seulement, comme le nouvel acide est peu soluble dans l'éther, il faut une grande quantité de ce véhicule pour l'extraire complètement. Après évaporation spontanée de l'éther, il reste des faisceaux d'aiguilles jaunâtres qu'on purifie soit par l'alcool bouillant, soit mieux encore par l'acide acétique cristallisable; il se dépose par refroidissement des prismes courts, brillants, tout à fait incolores.

Analyse.

	Trouvé.	Théorie pour $C^{12}H^{10}O^2$.
C.....	75.83	76.11
H.....	6.31	5.97

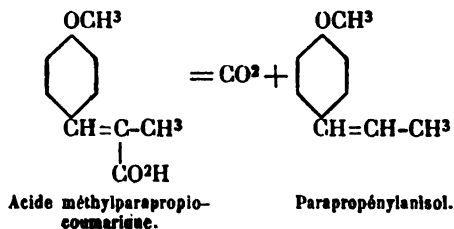
Propriétés. — Cet acide fond à 170° et se sublime sans décomposition à une température plus élevée. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et la benzine, il se dissout bien dans l'acétone, l'alcool, l'acide acétique cristallisable.

(Travail fait à l'École supérieure de pharmacie de Nancy.)

N° 75. — Anéthol et homologues de l'anéthol;
par MM. Ch. MOUREU et A. CHAUVET.

En soumettant à la distillation sèche l'acide méthylparapropiocoumarique, Perkin a obtenu, avec élimination d'acide carbonique,

le propénylanisol, composé identique à l'anéthol des essences d'anis, de fenouil, etc.



Cette belle synthèse, qui établit d'une façon indiscutable la constitution de l'anéthol, peut être effectuée plus simplement, de la façon suivante :

En préparant l'acide méthylparapropiocoumarique (action à chaud de l'aldéhyde anisique sur un mélange d'anhydride propionique et le propionate de soude sec), nous avons remarqué qu'il suffit d'élever la température jusqu'au point d'ébullition du mélange réagissant pour observer un abondant dégagement de gaz carbonique. En même temps, il se développe une odeur d'anéthol, qui apparaît surtout nettement quand on chauffe pendant quelques minutes une prise d'essai avec de la soude étendue. Le dégagement gazeux, avec formation d'anéthol, provient de la décomposition de l'acide non saturé, qui s'effectue ainsi dans d'excellentes conditions et avec de bons rendements. A la fin de l'opération, lorsque le dégagement gazeux a complètement cessé, on ne trouve que peu d'acide non saturé intact, la majeure partie s'étant décomposée en anéthol et acide carbonique.

Voici du reste, le mode opératoire :

On chauffe au réfrigérant à reflux (bain d'huile à 200° environ), poids égaux d'aldéhyde anisique d'anhydride propionique et de propionate de soude sec. Le dégagement gazeux, très abondant pendant un quart d'heure environ, a complètement cessé au bout de cinq ou six heures. On entraîne l'anéthol qui a pris naissance par un courant de vapeur d'eau. L'huile ainsi obtenue est lavée à la soude étendue, agitée pendant plusieurs jours en solution étherée avec du bisulfite de soude, qui élimine l'aldéhyde en excès, et finalement rectifiée par distillation. On recueille, entre 229° et 231° (non corr.), un produit qui est identique par toutes ses propriétés physiques et chimiques avec l'anéthol naturel.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

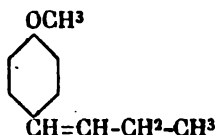
Substance.....	0,3224 ^{gr}
H ² O.....	0,2501
CO ²	0,9521

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H.....	8.61	8.11
C.....	80.53	81.08

Cette méthode très simple a été généralisée. Elle nous a permis de préparer notamment, avec la plus grande facilité, deux homologues de l'anéthol, le parabuténylanisol et le para-isopenténylanisol.

Le parabuténylanisol



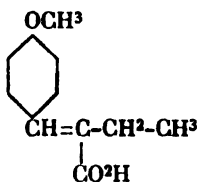
a été obtenu en chauffant à reflux un mélange d'aldéhyde anisique, d'anhydride butyrique et de butyrate de soude sec (température du bain, 240-260°). C'est une huile à odeur franche d'anis, qui distille entre 244 et 247° (non corr.). Soumise à l'influence d'un mélange réfrigérant, elle se solidifie aussitôt, pour se liquéfier ensuite quand on laisse la température s'élever spontanément. La fusion est complète à 16°. Le produit absorbe immédiatement le brome, à 0° et en solution dans le sulfure de carbone, sans dégagement d'acide bromhydrique. Voici les résultats des analyses de ce composé :

Substance.....	0,2909 ^{gr}
H ² O.....	0,2107
CO ²	0,7770

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H.....	8.97	8.6
C.....	81.19	81.4

L'acide non saturé correspondant en acide *méthylparabutyrocoumarique*



est obtenu aisément à l'état pur par cristallisation dans l'alcool faible. Il se présente sous la forme de fines aiguilles blanches fusibles à 129,5-131°. Voici la combustion du produit :

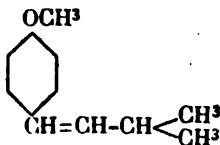
Substance.....	0,1663 ^{gr}
H ² O.....	0,1083
CO ²	0,4265

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H.....	7.3	6.80
C.....	69.9	69.9

Cet acide a déjà été décrit par Perkin (1) qui donne comme point de fusion 123°. En traitant par le carbonate de soude le composé d'addition qu'il fournit avec l'acide iodhydrique, le même auteur a obtenu un buténylanisol fusible à 17° et distillant à 243-245°. Notre produit et celui du savant anglais, quoique obtenus par des méthodes toutes différentes, sont donc identiques.

Le para-isopenténylanisol



a été préparé en chauffant pendant cinq heures, à reflux, un mélange à parties égales d'aldéhyde anisique, d'anhydride isovalérique et de valérate de soude préalablement fondu et pulvérisé (température du bain d'huile, 230-260°). Comme ses homologues inférieurs, ce composé sent nettement l'anis. Il distille, après rectification, entre 248 et 251° (non corr.). Nous n'avons pu réussir à

(1) *Chem. Soc.*, t. 32, p. 671.

le solidifier, même en le refroidissant à -23° au moyen du chlorure de méthyle. Sa densité à 0° est 0,977. A 0° et en solution sulfocarbonique, il absorbe immédiatement le brome, sans dégagement d'acide bromhydrique.

Combustion du produit.

Substance.....	gr	0,2594
H ² O.....		0,2150
CO ²		0,7736

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
H.....	9.2	9.09
C.....	81.33	81.81

Les portions bouillant au-dessus et au-dessous du point $248-251^{\circ}$, qui sont relativement peu abondantes, possèdent encore l'odeur d'anis.

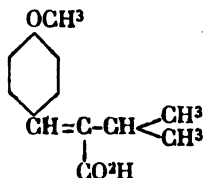
Celles qui distillent entre 245 et 248° ont fourni à l'analyse des chiffres voisins des précédents :

	I.	H.
Substance.....	gr	gr
	0,1924	0,2505
H ² O.....	0,1613	0,2055
CO ²	0,5683	0,7397

soit en centièmes :

	Trouvé	Calculé.
H.....	9.3	9.15
C.....	80.5	80.5

Quant à l'acide non saturé correspondant (paraméthoxy-isovalérocoumarique)



qui a dû prendre momentanément naissance, on n'en retrouve pas de traces parmi les produits de la réaction, la presque totalité ayant subi la décomposition avec perte d'acide carbonique.

Remarque. — L'anéthol (paraanéthol) et les deux homologues

que nous venons d'établir sont doués d'une odeur franche d'anis; il en est de même d'un isomère du parabuténylanisol, qui a été obtenu par Perkin (1) avec l'aldéhyde anisique, l'anhydride isobutyrique et l'isobutyrate de soude.

D'autre part, le métaanéthol et l'orthoanéthol, que l'un de nous a préparé récemment par synthèse (2), et l'estragol ou paraallylanisol, ne possèdent pas cette odeur caractéristique. Celle-ci doit donc tenir : 1° à la structure de la chaîne hydrocarbonée non saturée $-CH=CH-R$; 2° à la position en para de cette chaîne par rapport au groupement méthoxyle OCH^3 .

N° 76. — Sur une matière colorante jaune dérivée de la dinitrofluorescéine; par Frédéric REVERDIN.

J'ai observé qu'en faisant réagir l'ammoniaque à la température ordinaire sur la dinitrofluorescéine, il se forme une matière colorante jaune qui se fixe sur la laine en bain acide, pour donner une nuance jaune, dans le genre de celle qu'on obtient avec la tartrazine.

Cette réaction a fait dernièrement l'objet d'une demande de brevet de la part des « Farbwerke Höchst » (3), et les quelques recherches auxquelles elle a donné lieu au point de vue de son application et dont je vais rendre compte brièvement ont été faites soit par cette maison, soit par moi-même, avec le concours obligeant de mon assistant, M. le Dr de Vos.

Préparation du jaune de dinitrofluorescéine. — Dans un vase maintenu dans de l'eau glacée, on réduit en pâte 100 grammes de dinitrofluorescéine avec 100 grammes d'eau, puis on ajoute à cette pâte, en remuant, 75 centimètres cubes d'ammoniaque à 21 0/0.

Le mélange se dissout immédiatement, la température monte à 35-40°, puis, au bout de peu de temps, il s'épaissit de nouveau pour se prendre après quelques heures en une masse solide. On triture alors la masse en question avec 125 centimètres cubes d'eau salée, on filtre à la trompe, puis après avoir bien égoutté le produit consistant en un sel ammoniacal de la matière colorante, on le transforme en acide par l'acide chlorhydrique étendu, on filtre, on sèche et on le fait digérer à la température ordinaire, pendant quelques heures, avec 10 parties d'acétone, dans laquelle il est

(1) *Loc. cit.*

(2) Ch. MOUREU, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 45, p. 1021.

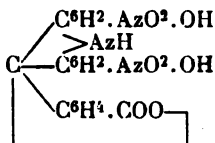
(3) Demande de brevets allemands; F. 8869 du 12 mai 1906.

complètement insoluble, mais qui s'empare de quelques impuretés ou sous-produits qui l'accompagnent ; après avoir séché et filtré, on transforme de nouveau pour l'emploi cet acide en sel de soude, facilement soluble dans l'eau. On obtient environ 70 grammes du sel en question.

Les eaux de la première filtration renferment une matière colorante plus orangée, qui ne donne plus les réactions de la dinitrofluorescéine, mais qui fournit cependant par bromuration une matière colorante rouge, dans le genre de l' « écarlate » qu'on obtient en bromant la dinitrofluorescéine.

Le sel de soude du jaune de dinitrofluorescéine cristallise très bien dans l'alcool étendu en paillettes jaune rouge ; son acide, traité en solution alcoolique bouillante par un courant d'acide chlorhydrique, nous a fourni un éther cristallisé jaune, dont le sel de soude cristallise également très bien.

D'après le mode de formation, on peut supposer que le composé en question a pris naissance par la substitution d'un atome d'oxygène de la dinitrofluorescéine par le groupe imide, et qu'il correspond probablement à la formule



Les propriétés du jaune de dinitrofluorescéine s'accordent aussi avec cette supposition ; cependant, quoique les corps qui ont été analysés cristallisent bien, nous n'avons pas obtenu des résultats absolument satisfaisants ; nous indiquons toutefois les meilleurs que nous avons eu, soit avec le jaune lui-même pour le dosage de la soude, soit avec son éther.

Jaune de dinitrofluorescéine (Sel de soude).

	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{Az}^2\text{Na}^2$.
	I.	II.	
Na 0/0.....	9.49	9.52	9.68

Éther éthylique (Acide).

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{O}^2\text{Az}^2$.
C.....	59.15 %	58.80 %
H.....	3.62	3.34
Az.....	8.86	9.35
O (par diff.).....	28.37	28.51

Le jaune de dinitrofluorescéine se dissout dans l'eau avec une coloration jaune pur, tandis que le sel de soude de la dinitrofluorescéine elle-même s'y dissout en jaune rouge ; la lessive de soude en excès ne modifie pas cette coloration, tandis qu'elle fournit avec la dinitrofluorescéine une coloration violet foncé. Les acides précipitent la solution sodique en flocons jaune vif qui cristallisent de l'alcool bouillant dans lequel ils se dissolvent difficilement en aiguilles jaunes.

Cette matière colorante se fixe, comme nous l'avons dit, sur la laine en bain acide pour donner une nuance jaune pur et se distingue des dérivés de la fluorescéine par un pouvoir d'égalisation et une résistance à la lumière plus considérables. Son éther éthylique se comporte de même.

Quoique la solidité à la lumière ne soit pas aussi bonne que celle de la tartrazine, l'une des matières colorantes qui y résiste le mieux, il est cependant intéressant de constater l'influence que la substitution d'un oxygène dans la dinitrofluorescéine par le groupe imide peut avoir sur cette propriété. Les teintures obtenues sur laine en bain acide avec la dinitrofluorescéine présentent déjà après quelques heures d'exposition à la lumière un commencement de décomposition, en passant à une nuance brune, tandis que le jaune de dinitrofluorescéine résiste longtemps à l'action de la lumière.

En faisant réagir l'aniline sur la dinitrofluorescéine, il se forme une matière colorante du même genre, mais il faut chauffer à 120° pour opérer la transformation, qui est terminée lorsque le produit de la réaction ne fournit plus avec la lessive de soude la coloration violette caractéristique de la dinitrofluorescéine. Après avoir éliminé l'excès d'aniline au moyen de l'acide chlorhydrique, on dissout le résidu dans le carbonate de soude et on précipite, au moyen du sel marin, la nouvelle matière colorante qui se présente sous la forme d'une poudre jaune brun, se dissolvant dans l'eau avec une coloration jaune rouge ; les acides précipitent la solution sodique en flocons jaunes, que l'acide sulfurique concentré dissout en jaune rouge. Cette matière colorante teint la laine en nuance jaune rougeâtre.

Le produit de la réaction de la monoéthylamine sur la dinitrofluorescéine teint la laine en orange, celui de la p.-toluidine en jaune brun.

Nous avons appliqué ces réactions, et en particulier celle de l'ammoniaque, à d'autres fluorescéines nitrées, telles que les produits de la nitration de la dichlorofluorescéine, de la tétrachlorofluorescéine, de la nitrofluorescéine obtenue en fondant la résorcine

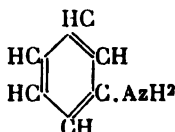
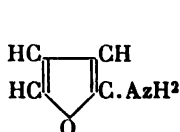
avec l'acide nitrophthalique $C^6H^3COOH.COOH.AzO^2$ 1.2.3, fusible à 215° ; la réaction se passe de la même manière avec tous ces dérivés et les matières colorantes obtenues présentent les mêmes caractères. Le dérivé de la dichlorofluorescéine nitrée teint la laine en rouge brique, celui de la tétrachlorofluorescéine nitrée en jaune brun et celui de la nitrofluorescéine nitrée en jaune vif.

Les essais faits dans le but de faire réagir l'ammoniaque sur la tétranitrofluorescéine préparée d'après les indications de Baeyer (1), dans les mêmes conditions que sur la dinitrofluorescéine sont restés sans résultat précis.

Au sujet de la tétranitrofluorescéine, je signalerai le fait que lorsqu'on abandonne pendant quelques jours, à la température ordinaire, 1 partie de cette substance, avec 1 partie de potasse caustique et 1,5 partie d'eau, elle se transforme en une très belle matière colorante jaune, que je n'ai pas encore examinée de plus près, mais qui est extrêmement fugace à la lumière.

N° 77. — Sur quelques dérivés du furfurane;
par M. P. FREUNDLER.

Parmi les dérivés du furfurane, il en est quelques-uns qui n'ont pas été décrits malgré l'intérêt qu'il y aurait eu à les comparer aux dérivés benzéniques correspondants. C'est le cas, par exemple, de la *furfurane-amine* ou *furane-amine* analogue à l'aniline :



Pour préparer ce corps, j'ai employé trois procédés qui sont :

- 1° *L'action du brome et de la potasse sur l'amide pyromucique;*
- 2° *La transformation de l'hydrazide pyromucique en azide, puis en uréthane, et la décomposition de ce dernier par l'acide chlorhydrique ou par l'ammoniaque;*
- 3° *La nitration du furfurane et la réduction du dérivé nitré.*

Cette dernière méthode paraît être la seule, actuellement, qui puisse conduire au résultat cherché. Elle sera décrite dans un prochain mémoire, et je me bornerai à décrire ici l'action des hypobromites et celle de l'hydrazine sur les dérivés pyromuciques.

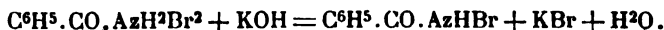
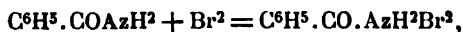
(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 183, p. 33.

A. — *Action du brome et de la potasse sur les amides aromatiques.*

La réaction d'Hofmann n'a été appliquée jusqu'ici qu'aux amides monobasiques et bibasiques de la série grasse et à quelques imides aromatiques. Ainsi, MM. Hoogewerf et van Dorp ont obtenu de l'acide phtalamique en traitant la phtalimide par le brome, puis par la potasse. A cette exception près, je n'ai trouvé dans la littérature chimique aucun exemple de l'emploi des hypobromites dans la série aromatique.

J'ai donc commencé par étudier l'action des hypobromites sur deux amides plus communes que la pyromucamide, c'est-à-dire la benzamide et l'amide cinnamique.

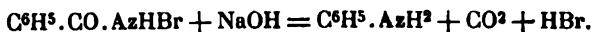
I. *Benzamide.* — M. Limbarger a préparé le dérivé monobromé de la benzamide en traitant celle-ci (1 mol.) par le brome (1 mol.) à froid, et en décomposant ensuite le produit d'addition ainsi obtenu par de la potasse ou de la soude à 10 0/0 :



La *benzamide bromée* cristallise en lamelles blanches, fusibles à 171° (E. Limbarger, *Am. Chem. Journ.*, t. 16, p. 217).

Si l'on chauffe cette benzamide bromée avec une solution de soude à 30 0/0, renfermant une molécule de soude pour une de dérivé bromé, et si l'on suit la température du mélange au moyen du thermomètre, on constate qu'à 55° environ la réaction s'effectue brusquement et avec un notable dégagement de chaleur.

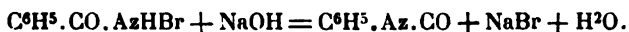
Le produit de cette réaction est fortement coloré en brun et renferme du bromure de potassium, de l'aniline et des traces de nitrile benzoïque. On peut donc représenter la décomposition de la benzamide bromée par l'équation :



Si, au lieu de chauffer graduellement la benzamide bromée avec la lessive de soude, on l'introduit tout d'un coup dans cette lessive portée à 60°, les produits de la réaction sont plus fortement colorés que dans le premier cas, et ils renferment en outre de petites quantités de carbylamine.

Pour expliquer la réaction d'Hofmann, on a admis que, sous

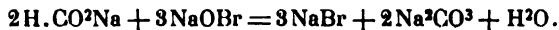
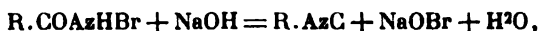
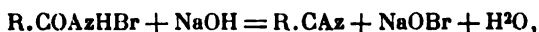
L'influence de l'alcali bouillant, l'amide subissait une transposition moléculaire et se transformait d'abord en *isocyanate* :



Ce terme de passage n'a jamais pu être isolé, et, de plus, la transformation de l'isocyanate de phényle en aniline, en présence d'un alcali dilué, est fort problématique.

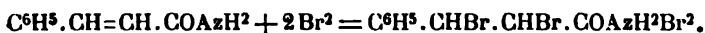
L'existence d'une carbylamine comme produit intermédiaire de cette réaction est peut-être plus difficile à expliquer, car il faudrait admettre la formation d'un hypobromite; mais la transformation de la carbylamine en amine s'effectuerait par contre avec la plus grande facilité en présence de la soude bouillante.

Il est donc possible que l'action des alcalis dilués sur les amides bromées donne naissance tout d'abord à un mélange de nitrile et de carbylamine, celle-ci se décomposant ensuite en amine et en acide formique, lequel est enfin oxydé par l'hypobromite :

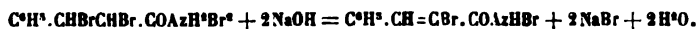


Ce système d'équations ne peut rendre compte que d'une façon absolument approximative de l'action des alcalis sur les amides bromées.

II. *Amide cinnamique*. — L'amide cinnamique se comporte différemment de la benzamide en ce sens qu'elle fixe, à froid, deux molécules de brome au lieu d'une :



La réaction s'effectue facilement en ajoutant peu à peu la quantité calculée de brome à l'amide préalablement pulvérisée et entourée d'eau froide. Cette dernière se transforme ainsi en une poudre rougeâtre, qui est décomposée par la soude à 10 0/0, suivant l'équation



L'amide β -bromocinnamique bromée se dépose sous forme de flocons orangés assez lourds, qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant. Elle se présente alors sous forme d'aiguilles blanches, solubles dans le chloroforme et dans le benzène, peu

solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, insolubles dans l'eau. Elle fond à 188° en se décomposant.

Un dosage de brome a donné les chiffres suivants :

Substance employée.....	0,3230 ^{gr}
Brome trouvé.....	0,1697

soit en centièmes :

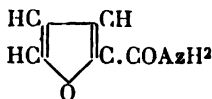
	Trouvé.	Calculé.
Br 0/0.....	52.53	52.46

Je n'ai pas déterminé la position réelle de l'atome de brome relié au carbone (α ou β), mais la formule adoptée ci-dessus paraît plus conforme aux observations qu'on a faites lorsqu'on décompose l'acide dibromocinnamique par la potasse.

Si l'on chauffe cette amide bromée avec de la soude à 10-30 0/0, on n'observe aucune réaction jusqu'à la température d'ébullition ; à ce moment seulement, l'amide se transforme en une masse spongieuse, en même temps qu'il se dégage un peu d'ammoniaque et des bulles gazeuses. Il n'y a, en tous cas, pas formation d'une amine bromée, comme on aurait pu l'espérer.

Si l'on emploie plus de 1 molécule d'alcali, le dégagement d'ammoniaque devient très abondant, mais, sauf cela, la réaction s'effectue de la même façon que dans le premier cas.

III. Amide pyromucique



— Cette amide a été obtenue facilement en chauffant à 100°, en vase clos, pendant une demi-heure, le pyromucate de méthyle avec un excès d'ammoniaque aqueuse concentrée. Les rendements sont théoriques.

Il a été impossible d'obtenir un dérivé bromé de l'amide pyromucique, car, lorsqu'on traite cette amide par du brome, il se forme un mélange de dibromure et de tétrabromure, en même temps qu'une partie de l'amide est complètement décomposée.

IV. Action des hypobromites sur les amides. — J'avais espéré obtenir de meilleurs résultats en faisant agir un hypobromite alcalin renfermant un très léger excès de brome sur la pyromucamide et sur l'amide cinnamique. Je n'ai pas eu de meilleurs résultats par ce procédé.

Lorsqu'on introduit une certaine quantité d'amide dans la solution d'hypobromite chauffée à 70-80°, on constate un notable dégagement gazeux (azote et acide carbonique), en même temps que la solution devient fortement alcaline et qu'il se dégage de l'ammoniaque. Si l'on empêche ce dégagement en ajoutant de temps en temps de petites quantités de brome, et si l'on sursature par la potasse lorsque la réaction est terminée, on n'obtient, en fait de produits basiques volatils, que de l'ammoniaque. Dans le cas de l'amide cinnamique, il se forme, en outre, du styrolène bromé.

Comme ces recherches ne me conduisaient pas au but proposé, je les ai abandonnées, d'autant plus que j'ai appris depuis que MM. Hoogewerf et van Dorp avaient repris leurs travaux sur l'action des hypobromites sur les amides.

B. — Action de l'hydrazine sur l'éther pyromucique.

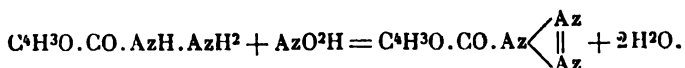
Ne pouvant obtenir l'amine du furfurane par la réaction d'Hoffmann, j'ai essayé d'appliquer à l'acide pyromucique la réaction curieuse qui a été découverte par M. Curtius. Je décrirai brièvement cette réaction qui ne m'a pas non plus amené au résultat cherché.

En chauffant au réfrigérant ascendant, pendant quelques heures, un mélange de pyromucate d'éthyle (1 mol.) et d'hydrate d'hydrazine (1,25 mol.), on obtient l'hydrazide pyromucique



Cette hydrazide cristallise par refroidissement de la liqueur en paillettes blanches, fusibles à 30°, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

On dissout cette hydrazide dans un grand excès d'eau glacée (50 part.), l'on ajoute 1 molécule de nitrite de sodium et l'on acidule par l'acide acétique. Il se forme aussitôt un précipité blanc, insoluble dans l'eau froide, qui constitue l'azide pyromucique



Cette azide cristallise dans le chloroforme en belles paillettes tricliniques ou clinorhombiques qui fondent à 90°. Lorsqu'on la chauffe sur une lame de platine, elle détone brusquement un peu au-dessus de son point de fusion. Elle est douée d'une odeur très piquante.

Lorsqu'on chauffe cette azide avec de l'alcool éthylique, pendant quelques heures, au réfrigérant ascendant, ou mieux en tube scellé, à 100°, elle se transforme quantitativement en *uréthane*



Ce dérivé n'étant pas facile à obtenir cristallisé, j'ai préparé de la même façon le *composé méthylique* $C^4H^3O.AzH.CO^2CH^3$, qui se présente sous forme de petits prismes fusibles à 135°.

Pour décomposer le phényluréthane $C^6H^5.AzH.CO^2C^2H^5$ en aniline, on le chauffe avec de l'acide chlorhydrique concentré à 100°, en vase clos.

Cette méthode ne peut s'appliquer aux dérivés pyromuciques, car, dès qu'on chauffe l'uréthane, même en vase ouvert, avec de l'acide chlorhydrique, on voit une superbe coloration rouge, signe caractéristique de décomposition et, lorsque la réaction est achevée, on obtient du chlorure d'ammonium, des acides succinique et fumarique et des produits résineux.

J'ai alors essayé de chauffer l'uréthane pyromucique avec de l'ammoniaque aqueuse ou alcoolique, à 150°, et j'ai obtenu dans ces conditions, avec beaucoup de peine, quelques gouttes d'un liquide basique, bouillant vers 150°; la quantité était trop faible pour songer à une purification, aussi ai-je abandonné la réaction de Curtius pour tenter de préparer la furane-amine par nitration, puis réduction du furfurane.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique
de la Faculté des sciences de Paris).

N° 78. — Sur la distillation des mélanges très dilués d'alcool éthylique et d'eau. Application au dosage de solutions alcooliques n'en renfermant que de 1/3000 à 1/10000; par MM. M. NICLOUX et L. BAUDUER.

L'un de nous (1) a indiqué, au mois de juillet dernier, un procédé de dosage de l'alcool dans des solutions n'en renfermant que de 1/500 à 1/3000. Nous rappellerons ce procédé en quelques lignes.

« Si, dans une solution très diluée d'alcool de 1/500 à 1/3000, on ajoute une solution de bichromate de potasse étendue (2 0/0), puis de l'acide sulfurique, l'alcool est oxydé, le bichromate passe à l'état

(1) M. NICLOUX, Dosage de l'alcool éthylique dans des solutions où cet alcool est dilué dans des proportions comprises entre 1/500 et 1/3000 (*Comptes rendus de la Soc. de biol.*, 10^e série, t. 3, p. 841; 31 juillet 1896).

de sel de chrome, cela proportionnellement à la quantité d'alcool renfermée dans la solution.

« Si le bichromate n'est pas en excès, la solution est vert-bleuâtre, couleur du sulfate de sesquioxyde de chrome étendu. Si, au contraire, il est en très petit excès, elle est vert jaunâtre. La différence des deux teintes est très facile à apprécier.

« En opérant sur 5 centimètres cubes de la solution alcoolique à doser et avec une solution à 20 grammes par litre de bichromate de potasse cristallisé et pur dont 1 centimètre cube correspond à $1/1000^{\circ}$ de centimètre cube d'alcool absolu par centimètre cube de la solution à doser ou, ce qui revient au même, à 0,1 0/0 en volume de cette même solution; le nombre n de centimètres cubes ou fractions de centimètre cube employés pour obtenir la coloration vert-jaunâtre qui caractérise un petit excès de bichromate donnera immédiatement la teneur en alcool, ce sera $\frac{n}{1000}$ ou 0, n p. 100.

« La recherche de la teinte vert jaunâtre est facilitée par l'emploi de tubes témoins faits avec des solutions types d'alcool à 1/500, 1/666, 1/1000, 1/1500, 1/2000, 1/3000.

« 50 centimètres cubes au maximum suffisent pour le dosage. »

On sait que si l'on distille des mélanges d'alcool et d'eau, l'alcool étant dans des proportions pouvant être mesurées à l'alcoomètre, on considère comme contenant tout l'alcool, le premier tiers du liquide distillé.

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de vérifier si des mélanges très dilués (1/500, 1/3000) se comporteraient d'une façon identique.

Voici le mode opératoire que nous avons suivi :

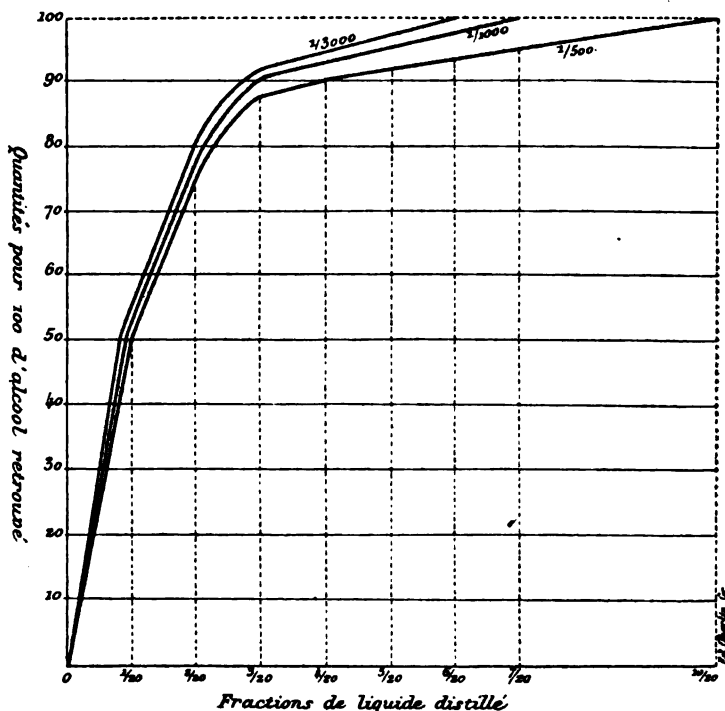
Dans un ballon de 1 litre, on introduit 600 centimètres cubes de la solution diluée d'alcool (1/500 à 1/3000). On distille, on recueille une première fois $1/20^{\circ}$ du liquide distillé, soit 30 centimètres cubes. On reprend 600 centimètres cubes. On distille à nouveau, on recueille alors $2/20^{\circ}$, on refait une troisième distillation, on prend $3/20^{\circ}$, etc. *A priori*, il pourrait sembler plus simple de distiller $1/20^{\circ}$ par $1/20^{\circ}$ et de doser l'alcool dans les fractions successives; mais l'alcool distillant rapidement, les dosages dans les fractions supérieures à $2/20^{\circ}$, deviennent délicats et les causes d'erreur s'ajoutent. Le mode opératoire auquel nous nous sommes arrêtés est beaucoup plus long, mais en revanche présente toutes les garanties désirables.

Les essais ont été faits sur les mélanges à $1/500^{\circ}$, à $1/1000^{\circ}$, à $1/3000^{\circ}$.

Les résultats auxquels nous sommes arrivés sont consignés dans le tableau suivant :

FRACTIONS de liquide distillé.	QUANTITÉ 0/0 D'ALCOOL DANS LE LIQUIDE DISTILLÉ.		
	Alcool au $1/500^{\circ}$.	Alcool au $1/1000^{\circ}$.	Alcool au $1/3000^{\circ}$.
$1/20^{\circ}$	50	53	55
$2/20^{\circ}$	73	78	79
$3/20^{\circ}$	88	90	91
$4/20^{\circ}$	90	92	94
$5/20^{\circ}$	91	93	97
$6/20^{\circ}$	92	94	100
$7/20^{\circ}$	93	98	100
$10/20^{\circ}$	100	100	100

A l'aide de ces données, on peut construire les courbes donnant



les quantités pour 100 d'alcool retrouvées dans les fractions successives de liquide distillé.

L'examen de ces courbes montre :

1° Que la distillation de l'alcool est relativement rapide. Le premier vingtième du liquide distillé renferme 50 0/0 environ de l'alcool total;

2° Que la quantité pour 100 de l'alcool total pour une fraction donnée est d'autant plus grande que le mélange est plus dilué;

3° Que pour les mélanges à 1/500 et à 1/1000, le tiers (fraction contenue entre 6/20° et 7/20°) ne renferme pas tout l'alcool;

4° Que pour le mélange à 1/3000° on ne commet pas d'erreur sensible lorsque l'on considère l'alcool comme entièrement contenu dans le premier quart du liquide distillé.

Ces résultats ont pour conséquence immédiate le dosage de l'alcool dans des solutions n'en renfermant que de 1/3000 à 1/10000. Deux essais ayant été faits sur les mélanges à 1/5000 et à 1/10000, une simple distillation au quart nous a, en effet, fourni les mélanges à 1/1250 et à 1/2500 dosés par le procédé indiqué au commencement de cette note, nous donnant ainsi la totalité de l'alcool.

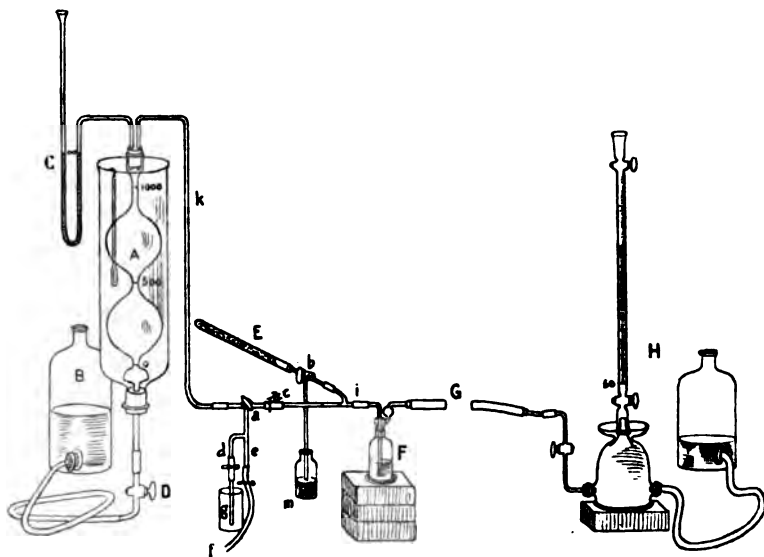
Remarque. — Le volume du ballon, par rapport au liquide distillé, dans les conditions d'expérience que nous avons indiquées ne paraît pas avoir d'influence sensible.

N° 79. — Sur un appareil pour le dosage de l'azote libre dans le gaz de houille épuré ; par M. G. ARTH.

Quoique l'on sache bien que la présence de l'azote libre dans le gaz d'éclairage est très nuisible au pouvoir éclairant, le dosage direct de cet élément ne se fait cependant généralement pas. Quand on détermine sa quantité, c'est par différence, ou bien par la mesure du résidu obtenu dans une combustion eudiométrique; c'est là une méthode fort incertaine, car l'opération ne peut se faire que sur un petit volume du gaz à essayer, celui-ci est souvent pauvre en azote libre et, de plus, le volume du résidu subit l'influence des erreurs commises et des impuretés introduites par les réactifs pendant les diverses opérations faites successivement.

Le dosage direct de l'azote peut être obtenu en employant tout simplement le procédé classique de Dumas. Dans le gaz épuré, les cyanures sont en quantité si faible qu'il est ordinairement impossible de démontrer leur présence dans quelques litres de gaz, et les composés azotés basiques peuvent être arrêtés en mettant le gaz en contact avec de l'acide sulfurique avant la combustion. Il n'y aura donc dans le résidu recueilli que l'azote libre préexistant

dans le mélange. J'ai cherché à combiner un appareil permettant d'opérer sur une quantité assez notable de gaz exactement mesuré, et, par conséquent, de recueillir un volume d'azote pour lequel les erreurs de lecture sont peu appréciables. Le but de cette note est de décrire le mesureur que j'emploie et son fonctionnement.



Pour mesurer le gaz à analyser, je me sers de l'appareil figuré en A et composé de deux boules jaugées, placées l'une au-dessus de l'autre. Le zéro de la graduation est au bas de la boule inférieure ; dans la partie étroite qui sépare les deux boules se trouve un trait marquant 500 centimètres cubes, enfin, au-dessus de la boule supérieure, on voit le trait correspondant à 1000 centimètres cubes. Au-dessous du zéro, il y a un petit renflement, d'une capacité de 20 centimètres cubes environ, qui se termine par un tube raccordé au flacon de niveau B par l'intermédiaire du robinet à large voie D. Le récipient A est placé dans une cloche à douille remplie d'eau, de manière à éviter les variations brusques de la température du gaz et à connaître exactement celle-ci par les indications d'un thermomètre plongé dans l'eau de la cloche. A et B renferment de l'eau colorée en rose par une goutte d'acide sulfurique et un peu d'héliantine ; cette teinte rend les niveaux plus visibles (1).

(1) Pour éviter la petite erreur provenant de la solubilité du gaz dans l'eau,

L'orifice supérieur de A est fermé par un bon bouchon de caoutchouc percé de deux trous ; l'un de ces trous reçoit un manomètre à eau C, long de 14 à 16 centimètres depuis les 0 jusqu'au coude inférieur et divisé en demi-centimètres ; la partie allant du 0 près de l'appareil jusqu'à l'extrémité intérieure, est en tube de 2 millimètres de diamètre intérieur ; on garnit aussi ce manomètre avec de l'eau colorée en rose. L'autre trou du bouchon porte un tube *k* conduisant au restant de l'appareil.

a est un robinet à trois voies dont le tube inférieur porte une fourche à deux branches, *d* et *e*. En *c* se trouve une pince à vis ; F est un tout petit barboteur contenant de l'acide sulfurique pur et concentré dans lequel le tube plonge de un centimètre environ. En G, l'on voit les deux extrémités du tube à combustion en verre difficilement fusible, long de 85 à 90 centimètres et contenant, à partir de la gauche, de l'oxyde noir de cuivre sur une longueur de 55 centimètres, puis une toile de cuivre rouge roulée d'une longueur de 15 centimètres. L'extrémité de droite de ce tube est reliée avec un appareil de M. Dupré H, tel qu'on l'emploie pour l'analyse des substances organiques azotées. Cette extrémité du tube doit être légèrement coudée à 5 ou 6 centimètres du bout, comme l'indique la figure, pour éviter que l'eau formée en assez grande quantité pendant la combustion du gaz et condensée près du bouchon, ne puisse refluer vers la partie chauffée ; sans cette précaution, le tube se brise à peu près infailliblement au milieu de l'opération. — Le tube G est placé sur une grille à gaz ordinaire.

E est un tube de 25 centimètres de long, dans lequel on met une certaine quantité de carbonate de manganèse, desséché à 100° dans une atmosphère d'acide carbonique. Ce tube est également placé sur une grille à gaz de longueur convenable, le bouchon en caoutchouc qui le ferme porte une des tubulures du robinet à 3 voies *b*, dont le tube inférieur plonge dans un vase *m*, contenant un peu de mercure, tandis que le troisième tube se raccorde avec l'appareil principal en *i*.

De *a* en *i* les tubes ont un diamètre intérieur de 2 millimètres environ et, de plus, *i* est aussi près que possible de *c* (1). Tous les

on maintient toujours l'appareil A partiellement rempli de gaz d'éclairage sous une pression de 15 à 20 centimètres d'eau, lorsqu'il n'est pas en fonction ; le liquide demeure ainsi saturé. Il serait évidemment plus rigoureux de prendre du mercure comme liquide de fermeture ; mais, comme il en faudrait une trentaine de kilogrammes et que le bas de l'appareil devrait supporter alors une pression très forte, l'opération deviendrait beaucoup moins pratique.

(1) Dans la figure on l'en a éloigné pour permettre de voir les détails de *b*.

tubes sont raccordés avec des bouts de caoutchouc à vide bien enduits en dedans de vaseline et pourvus de ligatures, de manière à éviter toute fuite.

Marche de l'opération. — 1° On commence par chauffer progressivement l'oxyde de cuivre du tube G, en ayant soin de retirer d'abord la toile de cuivre rouge. Si le tube a déjà servi pour une opération précédente, on y fait passer en même temps un courant d'oxygène;

2° A l'aide d'un tube de caoutchouc *f*, on relie *e* avec la conduite dont on veut analyser le gaz et, en plaçant le robinet *a* dans la position $\vdash$, on fait passer du gaz dans la portion *ai*, de façon à chasser tout l'air qui s'y trouve; on serre ensuite à fond la pince à vis *c*. Pendant ce temps F n'est pas encore relié au tube G;

3° Quand le tube G va être suffisamment chaud, on commence à chauffer le carbonate de manganèse dans E, en ouvrant les becs assez fortement vers l'extrémité fermée et un peu moins du côté du bouchon; *b* doit être dans la position $\perp$. Dès que l'acide carbonique a passé un peu dans le flacon F, on relie celui-ci au tube G dont l'air est alors chassé par le gaz carbonique. Après huit à dix minutes, la toile de cuivre rouge peut être introduite dans le tube sans que son oxydation soit à craindre. Lorsqu'elle est en place, on allume les becs qui sont au-dessous, puis on raccorde aussi le tube G avec l'appareil H, dont on n'installe la burette graduée que quelques minutes plus tard.

4° Pendant que le gaz carbonique passe dans G, on purge et l'on remplit le mesureur A avec du gaz d'éclairage. Pour cela, l'appareil étant rempli d'eau et le flacon B étant placé de façon à ce que le liquide du manomètre soit près du 0, on ouvre la pince de Mohr qui est sur le tube *f*, on place *a* dans la position $\neg$, et l'on abaisse petit à petit B jusqu'à ce que la première boule soit remplie de gaz. On ferme ensuite la pince sur *f* et, pour purger le tube du manomètre s'il est plein d'air, on abaisse d'abord B de manière à faire passer le liquide du manomètre jusqu'au coude au-dessus du bouchon, puis on refoule le liquide jusqu'auprès du coude inférieur de C et l'on répète cette manœuvre trois ou quatre fois. Cette première portion de gaz est ensuite expulsée à travers *d*, dont on ouvre la pince; l'eau du vase *g* empêche qu'il ne rentre de l'air. Lorsque tout ce gaz est déplacé, on ferme *d* pour ouvrir de nouveau *f*, on aspire encore une fois 500 centimètres cubes environ de gaz et, après avoir fait osciller le liquide manométrique comme il est dit précédemment, on expulse encore une fois tout le gaz par *d*. Après cela seulement, quand il ne reste plus d'air nulle part,

on remplit tout l'appareil A de gaz jusqu'au-dessous du renflement qui se trouve sous le 0.

Pour mesurer le gaz dans des conditions connues, on élève le flacon B jusqu'à ce que le niveau du liquide dans A affleure au 0 ; (si la pression devenait trop forte pour le manomètre, on lâcherait par *d* quelques bulles de gaz de manière à ne pas dépasser 15 centimètres d'eau environ, après quoi le robinet *a* est placé dans la position $\perp$). A ce moment, on ferme le robinet D. On a alors dans l'appareil du gaz sous la pression barométrique du moment H, augmentée de la colonne d'eau du manomètre *h* et à la température *t*, indiquée par le thermomètre plongé dans l'eau de la cloche. — La mesure faite, on élève un peu B, puis on ouvre de nouveau D ;

5° Le tube G étant maintenant complètement purgé d'air, on diminue le feu sous le tube E et, lorsque le courant de gaz carbonique est devenu moins rapide, on donne au robinet *b* la position $\neg$, puis on desserre légèrement la pince *c* pour envoyer le gaz dans le tube à combustion. Il est important que celui-ci soit dans ce moment à une température aussi élevée que possible, autrement la combustion pourrait être incomplète. La vitesse d'écoulement du gaz est réglée de manière à faire passer le litre de gaz à travers l'appareil en soixante-quinze minutes environ ; avec la pression employée, cela correspond à 150-180 bulles par minute dans le barboteur, suivant le diamètre de son tube.

Pendant toute l'opération, on s'arrange, en élevant progressivement le flacon B, de manière à maintenir dans A une pression supérieure à *h* de 4 à 5 centimètres d'eau. Le gaz est aussi maintenu allumé sous le tube E, de façon à produire toujours un dégagement très lent de gaz carbonique qui sort à travers le mercure du vase *m*.

Si le dégagement d'azote est abondant dans la burette graduée de H, il suffit de brûler 500 centimètres cubes de gaz ; si, au contraire, le volume d'azote résiduel est faible, il est bon d'employer les 1,000 centimètres cubes en totalité ;

6° Lorsque la consommation de gaz approche du volume que l'on veut employer, on serre la pince *c* pour ralentir le courant dans F, on augmente un peu plus la pression au-dessus de *h* et l'on augmente aussi le feu sous le tube E.

Dès que le liquide dans A affleure au trait marquant le volume à mesurer, on ferme D, puis on laisse filer le gaz jusqu'à ce que le manomètre marque de nouveau la pression *h*, et l'on serre alors vivement la pince *c* à fond. Le robinet *b* est immédiatement tourné

dans la position $\perp$, de sorte que le gaz carbonique produit en E passe de nouveau à travers F et G, achève de déplacer le gaz resté en E, puis l'azote demeuré en G. — Au moment de l'arrêt, le gaz était dans l'appareil sous la pression barométrique H' , augmentée de la colonne d'eau h et à la température t' .

Dans des circonstances normales, on peut admettre que la pression atmosphérique et la température du gaz ont varié d'une façon régulière pendant la durée de l'expérience et que l'on peut prendre la moyenne entre les lectures faites au commencement et à la fin; (les différences sont d'ailleurs toujours très faibles). Le gaz brûlé sera donc supposé mesuré :

$$\begin{array}{ll} \text{Sous la pression.....} & \frac{(H + h) + (H' + h)}{2} \\ \text{Et à la température.....} & \frac{t + t'}{2} \end{array}$$

Ordinairement, je prends $h = 13^{\text{cm}},6$ d'eau pour ajouter juste 10 millimètres aux hauteurs barométriques exprimées en colonnes de mercure).

7° Après que tout l'azote est arrivé dans le tube gradué de l'appareil H, on transporte celui-ci sur une cuve à eau, on déplace la solution de potasse en versant de l'eau par la partie supérieure et l'on mesure le volume d'azote recueilli.

Il ne reste plus qu'à faire le pour cent, en effectuant le calcul sur les volumes secs à 0° et 760 millimètres.

Les dosages exécutés sur le gaz pris aux conduites du laboratoire et fourni par l'usine de la ville de Nancy nous ont donné toujours environ 1 0/0 d'azote; les quantités extrêmes étant 0,87 et 1,28 0/0.

(Université de Nancy, Institut chimique de la Faculté des sciences.)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 MARS 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. BOURGEOIS, 3, rue de la Fidélité ;

M. MORARD, 4, place du Commerce ;

M. LARRIEN, 144, rue de Rennes ;

M. MIREMONT, 1, rue Sainte-Eugénie, à Saint-Mandé (Seine) ;

M. MALET, 168, rue Saint-Denis ;

M. GARNIER, 8, rue Nouvelle ;

M. LAURENT, 134, rue d'Assas ;

M. HOLLARD (Auguste), chef du laboratoire central de la Compagnie Française des Métaux, 8, rue Aubert, à Saint-Denis ;

M. VIEILLARD (Camille), pharmacien, 30, rue de Trévise.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. DIGOUT, 3, rue Cherubini, à Paris, présenté par MM. TASSILLY et TANRET ;

M. CHAUVET, interne en pharmacie à l'asile de Ville-Evrard, présenté par MM. PORCHER et MOUREU ;

M. BEAU, pharmacien, rue de Beaune, présenté par MM. CHOAY et DESESQUELLE ;

M. MONTREUIL, 19, boulevard Magenta, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ ;

M. SOULÈS, 28, place des Vosges, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ ;

M. CROULARD, 70, rue Saint-Maur, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ.

La Société a reçu :

Un livre intitulé : *L'éclairage à l'acétylène*, par M. G. PELLISSIER ;
Les fascicules 73 et 74 de l'*Handbuch der organischen chemie* de
Beilstein.

M. ANDRÉ, au nom de MM. Berthelot et André, communique l'étude de l'hydratation de l'acide métaphosphorique.

Il montre que les méthaphosphates sodiques préparés : 1° en chauffant à 280° le phosphate monosodique ; 2° en fondant au rouge ce même sel, se conduisent, en solution étendue, très différemment.

Le titre acide du premier sel, pris immédiatement après sa dissolution, puis au bout d'un nombre de jours variable, indique la présence d'une dose considérable d'un mélange d'acides pyro et orthophosphoriques, tandis que la mixture magnésienne acétique y produit à chaud un abondant précipité de pyrophosphate ammoniac-magnésien représentant 80 0/0 du phosphore total ; le titre acide du second sel, au contraire, pris dans les mêmes conditions, indique que la transformation en acides pyro et orthophosphoriques est bien plus lente ; de plus, le précipité de pyrophosphate ammoniac-magnésien, formé à chaud, ne représente que 50 0/0 du phosphore total, du moins au début. Les acides libres préparés au moyen de ces deux sels se conduisent de même.

M. E. BLAISE présente quelques remarques au sujet des réactions colorées de la quinine. La réaction de Vogel (quinine, eau de brome, ferrocyanure de potassium et ammoniaque — coloration rouge) est indépendante du ferrocyanure de potassium ; pour l'obtenir il suffit de traiter le sel de quinine par l'eau de brome, puis par l'ammoniaque très étendue. La coloration ainsi obtenue passe au vert par addition d'ammoniaque concentrée. Le ferrocyanure n'intervient que pour donner plus de stabilité à la couleur, une fois formée ; en effet, si on détruit la coloration rouge au moyen d'un acide minéral, l'addition d'ammoniaque ne la reproduit plus si l'on n'a pas opéré en présence du ferrocyanure ; mais si, après avoir obtenu la coloration rouge par addition d'ammoniaque seule, on ajoute du ferrocyanure et si on détruit ensuite la couleur par un acide minéral, on l'obtient à nouveau par addition d'ammoniaque.

La réaction de Vogel est également indépendante de la nature du corps alcalin qui sert à la produire ; on l'obtient, en effet, avec l'ammoniaque et les amines grasses très étendues, avec les amines aromatiques, les bases pyridiques et hydripyridiques et aussi avec

le phosphate de soude, le borax, le bicarbonate de potasse, et même le carbonate de chaux.

En somme, les deux réactions de la quinine se résument en une seule : on ajoute à la solution du sel de quinine (0^{gr},25 0/0) de l'eau de brome (eau saturée étendue au 1/2) jusqu'à coloration jaune franche et persistant pendant une demi-minute environ, puis de l'ammoniaque à 1 ou 2 0/0, goutte à goutte ; on obtient ainsi la coloration rouge et, par addition d'ammoniaque concentrée, on peut superposer la teinte verte à la teinte rouge.

Il faut ajouter suffisamment d'eau de brome, sans quoi on n'obtient que la coloration verte ; avec un excès de brome on n'obtient plus de coloration par addition d'ammoniaque étendue.

M. BÉHAL montre que l'on n'a pas besoin de recourir à la stéréochimie de l'azote pour expliquer l'isomérisie qui existe entre la tropine et la pseudotropine. En effet, en admettant pour la tropine la formule de Merling et en la traduisant en formule stéréochimique, on voit que les centres de gravité des atomes de carbone et de l'azote sont contenus dans trois plans se coupant suivant une même droite et faisant entre eux un angle de 120°. Comme ces plans renferment des édifices moléculaires différents, on voit très facilement que la fonction alcoolique peut donner naissance à des isomères *cis* et *trans*. La tropinone, au contraire, ne pourrait pas donner cette isomérisie.

Si l'on suppose que les centres de gravité des atomes de carbone et l'atome d'azote des deux anneaux soient dans un même plan, ce qui est peu vraisemblable, les groupements CH créent encore dans ce cas un élément de dissymétrie. Dans ces deux hypothèses il n'est donc point nécessaire de faire entrer en ligne la stéréochimie de l'azote pour trouver et expliquer ces isomérisies.

Cette notion est applicable à l'ecgonine et à la pseudoeecgonine.

M. HANRIOT présente, de la part de M. Godart, un modèle de flacons à l'émeri où le bouchon, au lieu d'être intérieur au goulot, enveloppe celui-ci. Les avantages de ce mode de bouchage sont de ne pas permettre aux poussières de s'introduire entre le bouchon et le goulot. De plus, le liquide ne pouvant plus grimper, il ne peut pas y avoir soudure entre le bouchon et le goulot.

M. NICLOUX fait quelques remarques sur le dosage de la glycérine décrit par MM. Bordas et de Raczkowski, procédé basé sur la réduction du bichromate de potasse par la glycérine en présence d'acide sulfurique et l'observation des différences de teinte. Au

lieu d'une solution à 48 grammes par litre, c'est une solution à 38 grammes qu'il faut employer; 1 centimètre cube de cette solution correspond à 5 centimètres cubes d'une solution à 1 gramme par litre de glycérine.

SÉANCE DU VENDREDI 26 MARS 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. DIGOUT, 3, rue Cherubini, à Paris;

M. CHAUVET, interne en pharmacie, à l'asile Ville-Evrard;

M. BEAU, pharmacien, rue de Beaune;

M. MONTREUIL, 19, boulevard Magenta;

M. SOULÈS, 28, place des Vosges;

M. CROULARD, 70, rue Saint-Maur.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. BOUHARD, 30, avenue de l'Observatoire, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ;

M. SCHMIDT, 3, rue Michelet, au laboratoire de chimie appliquée, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ;

M. BERGER, 31, rue Denfert-Rochereau, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ.

La Société française de physique invite les membres de la Société chimique à prendre part à son Exposition, qui aura lieu le vendredi 23 et le samedi 24 avril. Les membres de la Société qui désirent exposer, soit des appareils, soit des produits, sont priés d'en avvertir M. Pellat, secrétaire général de la Société française de physique, 3, avenue de l'Observatoire.

La Société de prévoyance et la Chambre syndicale des pharmaciens du département de la Seine demandent à la Société chimique de bien vouloir désigner deux membres de la Société pour faire partie du comité de souscription destiné à élever un monument à MM. Pelletier et Caventou.

La Société chimique désigne MM. Moissan et Grimbart pour faire partie de ce comité.

M. SCHEURER-KESTNER a déposé un pli cacheté à la date du 20 mars 1897 au nom des fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse.

La Société a reçu :

Archivos do museu nacional de Rio de Janeiro (vol. 8);

Sur la structure nodale du chlorhydrate d'ammoniaque et de 250 autres corps, par M. N. Teploff;

La deuxième livraison du tome 1^{er} de la *Bibliographie des travaux scientifiques* (sciences mathématiques, physiques et naturelles), publiée par les Sociétés savantes de la France, dressée sous les auspices du ministère de l'Instruction publique, par J. Deniker;

Les numéros 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 et 9 du volume 32 des *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*.

M. HÉLIER rappelle le résultat de ses expériences sur les combinaisons des gaz aux basses températures, c'est-à-dire au-dessous des températures dites d'inflammabilité. Ces combinaisons sont des phénomènes limités, irréversibles. La limite qui est atteinte au bout d'un temps de chauffe très court croît avec la température.

La théorie thermodynamique classique ne peut pas expliquer ces faits. Une théorie plus complète tenant compte d'une propriété physique des gaz, analogue aux frottements, la viscosité peut, au contraire, comme l'a montré M. Duhem, suivre les détails de l'expérience. M. Hélier montre que la formule qu'il a donnée et que, par erreur, il a cru tirer de la thermodynamique classique, se trouve être la formule la plus simple à laquelle mène la théorie complète, et que, par suite, ses conclusions restent intactes.

La conséquence la plus importante de ces recherches est qu'il existe des combinaisons limitées, mais non limitées par la réaction inverse. Cette loi, établie pour les gaz, paraît devoir être plus générale; elle expliquerait les expériences de M. Pictet sur les acides forts qui, à basse température, n'agissent plus sur les bases fortes; elle expliquerait les rendements parfois infimes de certaines réactions de chimie organique et enfin les quelques observations suivantes, que nous connaissons, de réactions limitées irréversibles: action de l'hydrogène sur le sélénium étudiée par M. Ditte, puis par M. Pélabon; action de la silice sur le carbonate de soude étudiée par M. Mallard, et enfin action du charbon sur l'acide carbonique étudiée tout récemment par M. Hildt.

M. L. BOURGEOIS a répété les expériences de M. Basaroff sur la transformation partielle des carbonates d'ammonium en urée vers 130° en tube scellé. Il évite l'explosion des tubes en fractionnant la durée du chauffage et évacuant entre chaque séance l'anhydride

carbonique qui prend naissance dans la transformation. Il arrive ainsi à des rendements de 7 et même de 9,5 pour 100 parties de sesquicarbonate d'ammonium.

M. FRIEDEL présenté une note de M. A. Mermet, *sur une réaction de l'oxyde de carbone*, et une note de M. Eugène Charabot, *sur l'essence de géranium*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 80. — Sur la loi des constantes thermiques ; par M. D. TOMMASI.

En 1882, je présentais à l'Académie des sciences une note intitulée : *Relations numériques entre les données thermiques* (1).

Depuis l'insertion de cette note aux *Comptes rendus*, de nombreuses mesures de nouvelles chaleurs de combinaison, effectuées un peu partout, n'ont pas cessé de venir confirmer la loi des constantes thermiques.

Cependant, dès le début, le bien fondé de cette loi a été contesté ; l'argument invoqué principalement contre elle était qu'un groupe important de composés, les sels de mercure, n'y était point soumis.

A cette objection je répondais que cette prétendue exception ne pouvait reposer que sur une erreur de mesure et que de nouvelles déterminations, mieux conduites, viendraient quelque jour la renverser (2).

L'événement s'est fait un peu attendre, mais enfin, au cours de l'année dernière, parut aux *Comptes rendus* (juillet 1896, p. 174) une note de M. Varet, intitulée : *Sur les sels oxygénés du mercure*, dont il me suffira de détacher la partie et celle de ses conclusions qui se rapportent directement à mon sujet.

.....
« D'autre part, on sait, d'après Andrews, Favre et Silbermann, que la substitution d'un métal à un autre dans une solution saline

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, 1883, t. 1, p. 384, 390 et 602.

(2) Voir *Bull. Soc. chim.*, 1884, t. 1, p. 532 et 539; 1885, t. 1, p. 221 et 227; 1886, t. 1, p. 141.

dégage une quantité de chaleur constante, pour chaque métal, quelle que soit la nature du radical acide qui fait partie du sel.

« M. Berthelot a montré que cette dernière relation ne s'appliquait pas aux sels oxygénés du mercure. Nous allons voir qu'elle convient rigoureusement aux sels oxygénés mercuriques.

« En effet.

« *Conclusion.* — Les sels oxygénés de mercure suivent rigoureusement la loi des modules thermochimiques. »

.

Voilà donc la fameuse objection par terre et la loi des constantes thermiques vengée.

C'est un fait acquis.

Mais on a dû remarquer que, dans ces extraits, non seulement cette loi est débaptisée, puisqu'elle est nommée *loi des modules thermochimiques* et non plus *loi des constantes thermiques*, comme je l'avais appelée dans la note présentée par moi à l'Académie des sciences, mais encore qu'elle est attribuée non pas à moi, mais à Andrews, Favre et Silbermann. Si cette loi avait existé avant ma communication à l'Académie des sciences, comment se pourrait-il qu'au moment même et depuis, aucune protestation, aucun rétablissement de priorité ne se fût jamais produit devant l'Académie des sciences elle-même ? De plus, lorsque l'on porte atteinte à une propriété établie à date certaine, une simple énonciation noyée dans le texte d'une note ne saurait compter comme preuve. Que l'on cite donc où, quand, dans quelle publication, à quelle page, Andrews, Favre ou Silbermann ont *énoncé* la loi qu'on leur attribue ! Je dis « énoncé », car il ne suffirait pas de citer dans les écrits de l'un ou l'autre de ces savants quelque phrase de laquelle on *pourrait* conclure qu'il a plus ou moins pressenti, soupçonné, entrevu l'existence des constantes thermiques.

L'histoire de la science abonde en de telles intuitions qui, même avérées, n'ont pas empêché ceux qui les ont eues de passer à côté de découvertes qui ont illustré leurs successeurs.

Mettre inconsciemment et confusément sur la voie ne saurait équivaloir à trouver, quelque effort que l'on fasse pour faire parler comme on le voudrait un texte vague et obscur.

C'est donc bien un énoncé précis émanant des prétendus auteurs de la loi qu'il s'agirait de fournir ; mais je pense que M. Varet serait fort embarrassé de le trouver dans leurs œuvres, puisque, détail singulier, en même temps qu'il essaie de me déposséder de ma loi, c'est dans mon ouvrage même qu'il va puiser quasi littéralement l'énoncé de ladite loi.

En effet, on lit dans mon *Traité théorique et pratique d'électrochimie*, publié en 1889 (p. 856), les lignes suivantes :

« LOI DES CONSTANTES THERMIQUES. — *Lorsqu'un métal se substitue à un autre dans une solution saline, le nombre de calories dégagées est, pour chaque métal, toujours le même, quelle que soit la nature du radical acide qui fait partie du sel.* »

D'autre part, si la loi des constantes thermiques était réellement connue avant la communication de mon mémoire à l'Académie des sciences, en 1882, pourquoi ne figure-t-elle dans *aucun* ouvrage de chimie ou de physique antérieur à cette date ?

M. Berthelot, l'un des créateurs de la thermochimie, n'en mentionne même pas l'existence dans son remarquable *Traité de mécanique chimique*, publié en 1879 ; elle n'avait d'ailleurs jamais servi à *contrôler* ni à *prévoir* une seule donnée thermique.

Si donc la loi que j'ai énoncée était inconnue, je ne comprends pas que la priorité de sa découverte puisse m'être contestée et attribuée, par exemple, à Andrews, Favre et Silbermann, comme l'a fait M. Varet dans son mémoire *sur les sels oxygénés du mercure*.

N° 81. — Remarques relatives à la note de M. Senderens, intitulée « Recherches sur les précipitations métalliques » ; par M. D. TOMMASI.

Je viens de lire dans le *Bulletin de la Société chimique* du 5 mars, un note de M. Senderens intitulée : *Recherches sur les précipitations métalliques*.

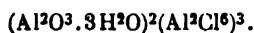
L'auteur de cette note paraît absolument ignorer que, dans un mémoire présenté à la Société chimique le 14 avril 1882 (*Bull.*, p. 443), j'avais décrit d'une façon assez complète l'action de l'aluminium sur une solution de chlorure cuivrique.

Qu'il me soit permis de rappeler ici en quelques mots les principaux faits que j'avais observés lorsque le chlorure cuivrique se trouvait en présence de l'aluminium.

L'aluminium, même à la température ordinaire, réagit vivement sur une solution de chlorure cuivrique. Les produits de cette réaction sont : de l'hydrogène, du cuivre et un oxychlorure d'aluminium dont la composition varie selon le degré de concentration de la solution cuivrique.

Ainsi, en faisant réagir l'aluminium sur une solution de chlorure

cuivrique contenant 31,25 0/0 de CuCl_2 , on obtient un oxychlorure de la formule :



Si l'on fait, au contraire, réagir l'aluminium sur une solution de chlorure cuivrique à 7,81 0/0 on a un oxychlorure de la formule :



Ces divers oxychlorures ne constituent pas à proprement parler des composés définis, mais plutôt des mélanges à proportions variables de chlorure et d'oxychlorure d'aluminium.

En faisant réagir l'aluminium sur ces oxychlorures, on obtient comme produit final, un composé de cette formule.



La solution de cet oxychlorure possède, comme l'oxychlorure ferrique, la propriété singulière de précipiter par l'addition de l'acide sulfurique ou de certains sels.

Il suffit, en effet, d'une seule goutte d'acide sulfurique concentré pour déterminer un coagulum d'hydrate d'alumine tellement abondant que tout le liquide se prend en masse.

L'hydrate d'alumine ainsi obtenu est peu soluble dans l'acide sulfurique, ce qui ferait supposer que cet hydrate n'est pas de l'alumine ordinaire, mais plutôt une modification isomérique du trihydrate d'alumine, probablement la modification δ , la même que j'ai découverte et décrite il y a quelques années (1).

N° 82. — Sur une cause d'oxydation des filés or faux; par M. Léo VIGNON.

Certains filés or faux sont obtenus en enroulant autour de fils de coton, préalablement teints en jaune, des rubans métalliques constitués par un alliage de cuivre et de zinc. Ces rubans métalliques, dont la couleur rappelle celle de l'or jaune, sont formés d'une âme en cuivre recouverte d'un alliage de laiton (cuivre et zinc), ils portent le nom de « trait or faux ».

On observe parfois que des filés or faux ainsi constitués perdent leur éclat, se ternissent et se recouvrent peu à peu de taches noires augmentant avec le temps.

Plusieurs causes peuvent amener ce résultat : l'atmosphère, dans

(1) Voir *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1880 p. 231.

laquelle ces filets séjournent, peut contenir des substances réagissant chimiquement sur le métal : des gaz ou des vapeurs acides, de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniaque sont capables, en effet, par la production de phénomènes faciles à prévoir, d'amener l'attaque chimique du métal. Il se produit alors des composés dépourvus d'éclat métallique et formant à la surface du métal des taches plus ou moins noires et plus ou moins nombreuses.

Mais, en dehors de ces causes qu'on pourrait appeler « atmosphériques », il en est d'autres dont l'intervention est capable d'amener l'oxydation du métal. C'est ainsi que le coton teint en jaune peut, dans certains cas, oxyder par son contact le trait or faux qui l'enveloppe. Aussi des précautions spéciales sont-elles prises par les teinturiers, dans la préparation des cotons « pour dorures ».

Ceux-ci sont teints avec certaines matières colorantes connues pour leur solidité et leur innocuité vis-à-vis de l'alliage cuivre-zinc et non avec d'autres. De plus ces matières colorantes sont fixées sur le coton dans des conditions spéciales, en évitant d'employer comme mordant un acide ou une matière acide ; on a soin tout au moins que le coton teint, convenablement lavé, ne contienne, une fois livré, aucun acide libre ou aucun sel acide dont l'action pourrait être nuisible au métal.

Malgré ces précautions, il arrive cependant que les filés or faux se tachent et s'oxydent, en dehors de toute influence atmosphérique directe.

J'ai eu l'occasion d'examiner un cas de ce genre, et les faits que j'ai constatés me paraissent devoir être signalés.

Il est intéressant de formuler immédiatement la conclusion de mes expériences :

« L'emploi du chlorure de sodium comme agent de fixation de la matière colorante sur le coton, à moins qu'il ne soit éliminé par un traitement consécutif, suffit pour amener l'oxydation des filés or faux préparés avec ce coton. »

Le chlorure de sodium est cependant une matière neutre, et on ne voit pas *a priori* quelle action oxydante il peut exercer sur le trait or faux.

Cependant des expériences directes montrent que cette action est indéniable.

Des filés or faux brillants, trempés dans une solution de sel marin, puis maintenus à l'étuve à 50° pendant quelques heures se ternissent et s'oxydent rapidement.

Des filés or faux oxydés ont été soumis à l'analyse ; on a cons-

taté que le coton employé à leur préparation renfermait 5^{sr},04 de chlorure de sodium par kilogramme ; d'autres filés or faux ayant conservé leur éclat, produits par le même fabricant, ayant été soumis aux mêmes conditions de conservation que les filés oxydés, contenaient seulement 0^{sr},033 de chlorures comptés en chlorure de sodium par kilogramme.

La preuve de l'action du chlorure de sodium sur les filés or faux étant faite, il y avait lieu d'établir le mécanisme de cette action.

Elle doit être recherchée, à notre avis, dans la décomposition électrolytique du chlorure de sodium, par le couple cuivre-zinc constitué par le trait or faux.

Il se produit au contact de la vapeur d'eau de l'atmosphère un lent dégagement d'acide chlorhydrique et de chlore. Ces substances attaquent par place le métal soit directement, soit par réaction préalable sur la vapeur d'eau atmosphérique et réaction oxydante consécutive sur le métal.

L'action est fort active et la présence du chlorure de sodium dans le coton est aussi dangereuse que celle d'un acide libre pour le trait or faux.

Notre conclusion est que le chlorure de sodium et, d'une manière générale, tous les chlorures, doivent être autant que possible proscrits dans la teinture des cotons pour dorures. Ce produit doit être remplacé par le sulfate de soude qui ne peut déterminer aussi activement l'oxydation des fils métalliques.

En outre, il paraît prudent d'éliminer par un lavage convenable les matières salines que pourrait renfermer le coton teint avant de l'employer à la fabrication des filés or faux.

N° 83. — Sur la recherche des colorants de la houille dans les vins blancs et la différence de ces colorants avec les colorants du caramel ; par MM. Alberto d'AGUIAR et WENCESLAU da SILVA.

La recherche des colorants de la houille et leur distinction du caramel dans les liqueurs et les cognacs a déjà été l'objet des études de quelques chimistes, MM. Rocques, Saglier et Røser, entre autres (1).

(1) ROCQUES, *Analyse des alcools et des eaux-de-vie*, p. 62-63. — SAGLIER, *Analyse des matières alimentaires (Encyclopédie chimique de M. Frémy, t. 10, p. 271)*. — RØSER, *Analyse d'un colorant pour eaux-de-vie (Journ. de Ph. et de Ch., 5^e série, t. 27, p. 185-188; 1893)*.

Tout dernièrement, M. Cruz Magalhaès (1), s'étant rapporté au même sujet, a prétendu démontrer que les méthodes usitées pour la recherche des colorants de la houille dans les vins blancs vieillis peuvent se trouver en défaut, pouvant conduire à une confusion du caramel avec les couleurs jaunes ou jaune orangé de la houille.

Nous demandons la permission de présenter les résultats de nos expériences sur cette question, faites au laboratoire municipal de Porto, d'après les bienveillants conseils de M. le professeur Ferreira da Silva.

Nous rapporterons d'abord avec plus de détail les résultats obtenus par l'emploi de l'alcool amylique sur les vins rendus alcalins par l'ammoniaque, parce que c'est le procédé le plus sensible pour cet ordre de recherches; et ensuite nous résumerons nos autres essais.

Nous avons opéré avec les couleurs suivantes : 1° binitronaphtol; 2° chrysoïdine; 3° brun de Bismarck; 4° orangé II; 5° tropéoline; 6° rouge de Biebrich; 7° azoflavine; 8° hélianthine; 9° méthylorange; 10° amido-azobenzol; 11° jaune de naphthol S; 12° caramel.

Ces couleurs ont été dissoutes dans de l'alcool à 20°, dans la proportion de 2 milligrammes pour 20 centimètres cubes de l'alcool; et les solutions additionnées à 400 centimètres cubes de vin blanc *Ermida* fourni par la Compagnie vinicole du Nord de Portugal. Le caramel a été ajouté au vin dans la proportion de 5 centimètres cubes pour 400 centimètres cubes de vin, et a été obtenu avec 500 grammes de sucre pur, chauffé jusqu'à 215° et ensuite dissous dans 800 centimètres cubes d'eau.

Les intensités colorantes obtenues sont rapportées au vin *Ermida*, pris sous l'épaisseur de 12 centimètres; ces intensités sont mentionnées dans le tableau de la première série de nos essais.

I. — *Essais par l'alcool amylique sur les vins rendus alcalins par l'ammoniaque.*

Nous avons fait trois séries d'essais :

Première série. — 60 centimètres cubes de chacun des vins ont été alcalinisés par l'ammoniaque et agités avec 30 centimètres cubes d'alcool amylique. On a séparé et filtré l'alcool amylique dont on a noté le ton et l'intensité de la coloration, en prenant comme unité celle de l'alcool amylique du colorant n° 1, pris sous l'épaisseur de 2 centimètres. Environ 5 centimètres cubes des liqueurs amyli-

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences de Paris*, t. 123, n° 21; 28 novembre 1896.

alcooliques ont été réduits au tiers par évaporation en présence de quelques brins de soie. Voici les résultats :

NUMÉROS.	COLORANTS additionnés au vin.	INTENSITÉ co- lorante des vins.	COLORATION de l'alcool amylique.	INTENSITÉ co- lorante de l'alcool amy- lique.	COLORATION des brins de soie.
1	Binitronaphtol.....	1,043	Jaune vif.	1,000	Jaune.
2	Chrysoldine.....	1,333	—	0,909	Jaunâtre légèrem ^t rose, très faible.
3	Brun de Bismarck.....	1,294	—	0,952	Jaune-rose.
4	Orangé II.....	1,333	Jaune-rouge (saumon)	1,000	Saumon.
5	Tropéoline.....	1,333	—	1,111	—
6	Rouge de Biebrich.....	1,800	Rouge-jaune.	1,428	Rose.
7	Azoïavine.....	1,043	Jaune.	0,825	Jaune vif.
8	Hélianthine A.....	1,043	Jaune d'or.	1,000	Jaune.
9	Méthylorange.....	1,333	Jaune.	1,428	Jaune foncé.
10	Amido-azobenzol.....	1,043	—	0,833	Jaune très faible.
11	Jaune de naphthol S.....	1,043	Presque incolore.	0,166	Jaune faible.
12	Caramel.....	2,666	Jaunâtre faible.	0,210	Jaune très peu net.
13	Vin naturel (Ermida).....	1,000	Presque incolore.	0,181	Pas de coloration.

Deuxième série. — 5 centimètres cubes des liqueurs amylicoliques ont été évaporés à la siccité dans de petites capsules de porcelaine chauffées au bain-marie; les résidus de l'évaporation ont été traités par l'acide sulfurique concentré et ensuite additionnés d'eau. On a procédé de même pour l'acide chlorhydrique.

Voici les résultats :

NUMÉROS.	COLORATION des résidus amyl- alcooliques.	ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE		ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE	
		concentré.	étendu.	concentré.	étendu.
1	Jaune légèrement verdâtre.	Jaune brun.	Jaune.	Décoloration, devenant légère- ment rose.	Jaune.
2	Orange vif.	Rouge brun.	Rouge et après jaune-rouge.	Décoloration légère.	—
3	Rouge-orange.	Brun verdâtre.	Jaune-rouge.	Légèrem ^t rouge	—
4	Saumon.	Rouge violacé.	Jaune-orange.	Violet.	—
5	Jaune-orange foncé.	Violet-rouge.	—	Rose-orange.	Jaune orangé.
6	Rouge-orange.	Rouge sang.	Jaune rougeâtre.	Rouge.	—
7	Jaune vif.	Violet pourpre.	Jaune.	Pourpre.	Jaune.
8	—	—	—	—	—
9	Rouge sang.	Jaune verdâtre.	Rouge orangé.	Rouge.	Rose.
10	Jaune.	—	Rouge et après jaune-rose.	Rouge violacé.	Jaune-rose.
11	Jaune faible.	Légèrement brun.	Jaune faible.	Pas de changem ^t .	Jaune peu net.
12	Jaune brunâtre.	Brun noir.	Décoloration.	Brunâtre.	—
13	Jaunâtre faible.	Brunâtre.	Jaunâtre très faible.	Pas de changem ^t .	Jaunâtre très faible.

Troisième série. — 5 centimètres cubes des liqueurs amyl-alcooliques ont été évaporés au bain-marie à la siccité; et les résidus traités par l'acide sulfurique concentré et ensuite additionnés d'un peu d'eau. Les solutions ont été filtrées, alcalinisées par l'ammoniaque et agitées de nouveau avec l'alcool amylique. Nous avons répété sur ces liqueurs amylalcooliques le même traitement.

NUMÉROS.	COLORATION DE L'ALCOOL AMYLIQUE	
	après le premier traitement.	après le deuxième traitement.
1	Jaune très net.	Jaune.
2	Jaune-orange.	—
3	Jaune.	Jaune faible.
4	Orange.	Orange.
5	Orange foncé.	Orange vif.
6	—	—
7	Jaune vif.	Jaune d'or.
8	Jaune.	Jaune.
9	Jaune vif.	—
10	Jaune.	—
11	Jaune faible.	Jaune très faible.
12	Jaunâtre faible.	Pas de coloration.
13	Pas de coloration.	—

On conclut de ces essais que la coloration de la liqueur amyloalcoolique procédant du vin additionné de caramel est très douteuse, malgré le ton plus intense que ce vin présentait en rapport aux échantillons colorés par les dérivés de la houille.

Le jaune de naphтол S serait le seul qui ne céderait couleur suffisante pour permettre l'affirmation d'un colorant de la houille; mais encore dans ce cas le pouvoir de fixation sur la soie nous porterait à rechercher par d'autres moyens le colorant artificiel.

La fixation du caramel sur la soie est très faible, de sorte qu'on peut simplement affirmer que la soie ne reste absolument blanche, comme elle l'était avant l'essai; ce qu'on observe avec plusieurs vins naturels.

Dans les vins colorés artificiellement par les dérivés de la houille, la coloration de la soie est bien plus nette; et dans les rares cas où elle ne peut amener à une conviction (n° 2 et 10), les autres résultats analytiques permettent de déterminer la nature du colorant.

Le traitement des résidus de l'évaporation des liqueurs amyloalcooliques par l'acide sulfurique et par l'acide chlorhydrique, hormis le cas où le colorant est insoluble, caractérisent nettement les couleurs jaunes de la houille. Avec le caramel on obtient, même avec des résidus légèrement colorés, des colorations brun noir, sans autres changements.

La troisième série d'essais, dont on peut, selon nous, se dispenser dans la pratique, lève tous les doutes, puisque l'alcool amylique n'extrait rien d'appréciable du caramel carbonisé par l'acide sulfurique, de sorte que toute confusion avec les couleurs de la houille est impossible.

En résumé : les couleurs du caramel, par le traitement usuel à l'alcool amylique, donnent toujours des résultats très douteux et parfois négatifs. Les couleurs jaunes de la houille présentent, au contraire, un ensemble de réactions très nettes, dans les conditions ordinaires de leur emploi, pour frauder les vins.

II. — *Essais par l'alcool amylique en solution barytique et par l'éther acétique en solution barytique et ammoniacale.*

Après agitation, l'alcool amylique et l'éther acétique présentaient des colorations semblables à celles qu'on a obtenu avec l'alcool amylique en solution ammoniacale; seulement elles étaient moins intenses ou même douteuses, comme on le voit par le tableau suivant :

*Intensités de l'alcool amylique et éther acétique rapportées
au même type du premier tableau.*

NUMÉROS des vins.	ALCOOL AMYLIQUE.		ÉTHER ACÉTIQUE.	
	Solution ammoniacale.	Solution barytique.	Solution ammoniacale.	Solution barytique.
1	1,000	0,571	0,666	0,142
2	0,909	1,000	0,625	0,500
3	0,852	0,750	0,322	0,250
4	1,000	0,689	0,181	Presque incolore.
5	1,111	0,800	0,222	—
6	1,428	0,625	0,142	—
7	0,625	0,500	0,285	0,222
8	1,000	0,571	9,571	0,250
9	1,428	1,000	0,400	0,153
10	0,833	0,423	0,500	0,400
11	0,166	Presque incolore.	Incolore.	Incolore.
12	0,210	0,117	0,100	Presque incolore.
13	0,181	Presque incolore.	Incolore.	Incolore.

Les essais de teinture réalisés sur ces liqueurs, aussi bien que les colorations des résidus et leurs changements sous l'action de l'acide sulfurique concentré et étendu, sont suffisamment nets, surtout quand l'alcool amylique et l'éther acétique extraient nettement le dérivé de la houille et principalement quand celui-ci est soluble dans l'éther acétique; celui-ci possédant un moindre pouvoir extractif pour quelques matières du vin, la netteté des réactions est plus grande.

Nous passons donc sous silence ces résultats, semblables à ceux mentionnés aux tableaux précédents, en faisant seulement remarquer que le vin additionné de caramel abandonné à l'éther acétique une coloration beaucoup moins appréciable qu'à l'alcool amylique.

Ces essais ne peuvent non plus conduire à penser à un colorant de la houille dans les vins caramélisés.

III. — *Essais par le sous-acétate de plomb, l'acétate de mercure et la potasse (CH. GIRARD) et par l'acétate de mercure et la magnésie (BELLIER).*

Le sous-acétate de plomb, employé dans la proportion de 1 volume pour 2 volumes de vin, a donné des résultats négatifs avec les vins n^{os} 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 13; douteux avec les n^{os} 2, 10 et 12; et net avec le n^o 9.

L'acétate de mercure et la potasse ont fourni des résultats négatifs avec les n^{os} 2, 3, 10 et 13; douteux avec 4, 5, 11, 12; et positifs avec 1, 6, 7, 8, 9.

Le procédé de Bellier a donné des résultats très nets avec les n^{os} 1, 5, 6, 7, 8, 9, 11; nets avec 4; douteux avec 3, 12; et négatifs avec 2, 10, 13.

On voit donc que le procédé Bellier, sans être décisif, fournit de bonnes indications sur l'existence des colorants de la houille et doit être employé avec les méthodes fondées sur l'extraction par les dissolvants mentionnés.

Nous concluons donc que les méthodes actuellement usitées en France, particulièrement celles de MM. Armand Gautier et Ch. Girard, pour la recherche des colorants de la houille, basées surtout dans l'emploi de l'alcool amylique et dans les essais de teinture, ne permettent pas la confusion du caramel avec les couleurs de la houille.

N^o 84. — Contribution à l'étude des réactions tinctoriales; par M. A. REYCHLER.

La kératine et la fibroïne appartiennent à la catégorie des substances protéiques. Elles sont probablement constituées par des molécules très complexes, caractérisées par des côtés acides, capables de fixer une base colorante, et par des groupements amidés, attaquables par l'eau avec formation d'ammoniaque.

Cette composition chimique des fibres animales cadre très bien avec les conclusions que M. Edm. Knecht (1) a tirées de ses travaux sur les réactions tinctoriales.

« Lorsqu'on teint de la laine ou de la soie dans une solution aqueuse de fuchsine, de chrysoidine ou de violet-cristal, la base colorante est seule retenue par la fibre, tandis que tout l'acide chlorhydrique se retrouve dans le bain épuisé. Ce bain n'en conserve pas moins sa neutralité initiale, et renferme d'ailleurs de l'ammoniaque reconnaissable à l'aide du réactif de Nessler. Il faut donc admettre que l'acide abandonné par la base colorante se trouve immédiatement saturé par de l'ammoniaque, et probablement aussi par d'autres corps basiques provenant d'une décomposition partielle de la fibre. Il faut admettre également que les teintures étudiées ne consistent pas en une simple absorption méca-

(1) Edm. KNECHT, *Berichte*, t. 21, p. 1556, 2304 et 708 (C); KNECHT et AP-
PLEYARD, *ibid.*, t. 22, p. 1120.

nique de la substance colorante, mais en de véritables transpositions chimiques, en des phénomènes de double échange. »

Des résultats si importants valaient qu'on se donnât la peine de les contrôler. Je me suis d'autant plus volontiers appliqué à cette tâche que *l'étude électrochimique* des décoctions de laine et des bains de teinture promettait des révélations intéressantes.

De mes nombreux essais préliminaires je ne veux relater qu'une seule expérience, destinée à reconnaître la nature et l'origine de la base azotée, trouvée par M. Knecht dans les bains de teintures épuisés.

100 grammes de laine, plusieurs fois lavée à l'eau froide, ont été maintenus pendant 5 heures dans 2 litres et demi d'eau bouillante. Les eaux de décoction, neutres au tournesol et à la phénolphtaléine, brunissaient par le réactif de Nessler. Après filtration, elles ont été distillées pour les neuf dixièmes, et ont fourni un distillat alcalin renfermant l'ammoniaque de 0^{rr},32 de chloroplatinate (à 43,74 0/0 de platine). Comme la décoction était neutre, et que *le distillat a passé alcalin pendant toute la durée de l'opération*, l'ammoniaque paraît avoir été libérée au fur et à mesure par l'action de l'eau bouillante sur un sel organique d'ammonium, ou plutôt sur une substance de nature amidée. Nous voyons en outre que la réaction Nessler des bains de teinture, et même la mise en liberté d'ammoniaque, peuvent être indépendantes de toute réaction tinctoriale.

I.

Je passe maintenant à l'exposé d'une série d'essais qui offrent l'avantage d'avoir été faits d'une suite, et de se rapporter tous à un seul et même échantillon de laine (1).

L'eau employée avait, à 18° (2), une conductibilité spécifique de 3 à 4 millionnièmes, c'est-à-dire que, prise sous la forme d'un cube ayant 1 centimètre de côté, elle offrait au passage du courant électrique une résistance de $\frac{10^6}{3}$ à $\frac{10^6}{4}$ unités Siemens.

Ayant chauffé cette eau pendant 45 minutes à 75° dans un ballon en verre d'Iéna (3), j'ai vu la conductibilité spécifique augmenter à peine d'un millionième.

(1) Une laine dégraissée et lavée, mais non blanchie, mise gracieusement à ma disposition par la maison Janssens de Decker de Saint-Nicolas.

(2) Toutes les déterminations de conductibilité ont été faites à la même température.

(3) Toutes les décoctions, digestions, distillations et teintures ont été faites

a) *Action de l'eau sur la laine : décoctions.* — L'intensité de cette action dépend de la durée du contact, de la température, et des lavages antérieurement subis par l'échantillon de laine.

1° 72 grammes de laine, 1 litre d'eau, 2 h. 15 m. d'ébullition.

La décoction était neutre, et avait une conductibilité électrique de 398×10^{-6} .

Une moitié a été évaporée en une capsule de platine. Elle a fourni 0^{gr},473 de résidu sec, et 0^{gr},158 de cendres.

Ces dernières renfermaient des traces douteuses de silice, de l'oxyde ferrique et de l'alumine, de la chaux en quantité notable, un peu de magnésie, de la potasse et de la soude.

L'autre moitié de la décoction a dégagé par distillation l'ammoniaque de 0^{gr},045 de chloroplatinate (1).

2° La même laine (simplement tordue), 1 litre d'eau, 2 h. 30 m. d'ébullition.

Conductibilité spécifique de la décoction : 142×10^{-6} .

3° La même laine, 1 litre d'eau, 2 heures d'ébullition. Conductibilité spécifique : 89×10^{-6} .

4° La même laine, 1 litre d'eau, 1 heure d'ébullition. Conductibilité spécifique : 54×10^{-6} .

Décoction neutre, jaunissant par le réactif de Nessler. Par distillation, elle a dégagé l'ammoniaque de 0^{gr},043 de chloroplatinate (2).

5° La même laine, 1 litre d'eau, 1 heure d'ébullition. Conductibilité spécifique : 45×10^{-6} .

Décoction neutre donnant par évaporation 0^{gr},157 de résidu solide. L'incinération répandait une odeur de corne brûlée. Poids des cendres : 0^{gr},087. A l'analyse, on a trouvé toutes les bases déjà signalées antérieurement, avec une prédominance très marquée de la chaux. On a découvert aussi des traces d'acide phosphorique et d'acide sulfurique.

b) *Digestions.* — De la similitude des décoctions 4 et 5, on pouvait déduire que le lavage de la laine avait été poussé suffisam-

dans des appareils aussi peu attaquables que possible (platine, porcelaine, verre d'Iéna).

(1) Dans les opérations de ce genre, on n'obtient pas la totalité de l'ammoniaque disponible, parce que les distillations ne sont pas poussées absolument jusqu'à sec.

(2) Le résidu de distillation, une cinquantaine de centimètres cubes, donnait avec la fuchsine, le violet-cristal et la rhodamine, des précipités colorés, constituant probablement des laques semblables à celles qui ont été obtenues par M. Knecht dans son étude de l'acide lanuginique. Pour obtenir les précipités du violet et de la rhodamine, il était nécessaire d'opérer en milieu acidulé.

ment loin, et que, notamment, le savon avait été parfaitement enlevé. Il restait toutefois à étudier l'action de l'eau dans des conditions semblables à celles où se feraient les essais de teinture.

6° La même laine, 1 litre d'eau, 45 minutes à 75°. Conductibilité spécifique des eaux de digestion : 39×10^{-6} .

7° La même laine, 1 litre d'eau, 45 minutes à 75°. Conductibilité spécifique : 19×10^{-6} .

Additionnées d'une petite quantité de soude, les eaux de digestion ont dégagé par distillation l'ammoniaque de 0^{sr},022 de chloroplatinate.

c) *Digestion avec de l'acide chlorhydrique 0,0005 normal.*

8° La moitié de notre échantillon de laine, 1 litre d'acide chlorhydrique au 1/2000^e normal, 45 minutes de digestion à 75°. Conductibilité spécifique : 58×10^{-6} .

Cette conductibilité se rapproche beaucoup de celle que montrerait une solution 0,0005 normale de certains chlorures métalliques (d'ammonium, de calcium, etc. (1)).

Dosage de l'acide chlorhydrique dans le bain. — L'addition d'acide nitrique et de nitrate d'argent donne un trouble qui ne s'agglomère et ne se dépose qu'au bout de plusieurs heures. Débarrassé par siphonnage d'avec la majeure partie du liquide surnageant, et chauffé pendant quelques minutes avec de l'acide nitrique assez concentré, le précipité prend l'aspect caractéristique du chlorure d'argent et se laisse parfaitement laver à l'eau chaude. Quelques lavages supplémentaires à l'alcool et à l'éther peuvent n'être pas inutiles.

Au lieu des 0^{sr},0182 d'acide chlorhydrique annoncés par la théorie, on retrouve ainsi 0^{sr},0204. Quelle peut être la cause de cette erreur analytique ?

Les eaux de digestion de notre laine, parfaitement lavée, laissent un résidu d'évaporation et des cendres qui ne renferment pas une trace d'acide chlorhydrique. Mais ces eaux deviennent opalescentes lorsqu'on les additionne d'acide nitrique et de nitrate d'argent. Le trouble ainsi produit nous représente probablement un dérivé argentique d'un principe extractif de la laine. Il ne se dépose qu'avec une lenteur excessive, mais se laisse entraîner par un précipité de chlorure d'argent. Ce dernier renferme dès lors un excès de métal

(1) En réalité, la solution est un peu plus étendue que 0,0005 normale. En effet la laine non séchée, mais tordue, apporte sensiblement son poids d'eau (ici 36 gr.). La même remarque s'applique à la plupart de nos essais, et notamment aux teintures I (10°) et II (16° et 17°).

qui se trouve ramené à l'état de chlorure par le traitement au creuset (avec intervention d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique). Telle me paraît être l'origine de cette erreur, que nous venons de rencontrer pour la première fois et que nous retrouverons d'une manière quasi constante dans nos essais ultérieurs.

d) *Essais de teinture.*

9° *L'autre moitié* de notre échantillon de laine, 1 litre d'eau, 45 minutes à 75°. Conductibilité spécifique : 15×10^{-6} .

10° Cette même laine, 1 litre d'eau, 0^{sr},2220 de fuchsine (B. A. S. F.) à 8.20/0 d'acide chlorhydrique, 45 minutes à 75°.

Bain de teinture quasi complètement décoloré, neutre au tournesol, ayant une conductibilité spécifique de 61×10^{-6} .

Additionné d'un peu de soude, il a fourni un distillat renfermant l'ammoniaque de 0^{sr},037 de chloroplatinate (1).

Dans le résidu de distillation on a trouvé, par le traitement déjà décrit au n° 8, 0^{sr},0205 d'acide chlorhydrique (la théorie voudrait 0^{sr},0182).

II. — *Essais de teinture.*

De même que l'expérience n° 10, tous les essais suivants ont été faits sur 25 à 30 grammes de laine parfaitement lavée, ne communiquant à 1 litre d'eau, par une digestion de 45 minutes à 75°, qu'une conductibilité d'environ 20 millièmes. Les opérations tinctoriales ont eu lieu, les deux premières à 80-90°, les deux autres à 75°, pendant 45 minutes, en 1 litre d'une solution 0,0005 normale de la matière colorante.

1° *Fuchsine*, à 8.25 0/0 d'acide chlorhydrique. Bain de teinture : 1 litre d'eau, 0^{sr},2206 de matière colorante. Conductibilité du bain épuisé : 67×10^{-6} . Acide chlorhydrique retrouvé dans le bain : 0^{sr},0206.

2° *Chrysoïdine* (petits cristaux), à 14.65 0/0 d'HCl. Bain de teinture : 1 litre d'eau, 0^{sr},1242 de couleur. Conductibilité du bain épuisé : 69×10^{-6} . HCl retrouvé : 0^{sr},0205.

3° *Fuchsine* (B. A. S. F.), à 8.20 0/0 d'acide chlorhydrique. Bain de teinture : 1 litre d'eau, 0^{sr},2220 de couleur. Conductibilité du bain avant la teinture : 43×10^{-6} . Conductibilité du bain épuisé : 63×10^{-6} . HCl retrouvé : 0^{sr},0197.

4° *Vésuvine* (B. A. S. F.), à 19.05 0/0 d'acide chlorhydrique. Bain de teinture : 1 litre d'eau, 0^{sr},0955 de couleur. Conductibilité

(1) Il faudrait 0^{sr},110 de chloroplatinate pour représenter une quantité d'ammoniaque capable de saturer 3^{sr},64 $\times$ 0,0005 d'acide chlorhydrique.

du bain avant la teinture : 78×10^{-6} . Conductibilité du bain épuisé : 61×10^{-6} . HCl retrouvé : $0^{\text{sr}},0207$.

Remarque. — Dans la fuchsine et dans la chrysoïdine, la teneur en acide a pu être dosée par précipitation directe. Pour la vésuvine, la méthode ordinaire ayant refusé tout service, j'ai calciné la substance avec de la chaux et pris des précautions spéciales pour éviter la présence du cyanure dans le chlorure d'argent pesé.

III. — *Essais supplémentaires, nécessaires à l'interprétation des expériences antérieures.*

a) $42^{\text{sr}},5$ de laine (pesant $90^{\text{sr}},5$ après mouillage et torsion) ont été chauffés avec 950 grammes d'eau, pendant 45 minutes à 75° . Conductibilité spécifique observée : 28×10^{-6} .

Après l'addition de 5 centimètres cubes d'une solution décimale d'acide chlorhydrique, la conductibilité est montée à 162×10^{-6} .

Le mélange ayant été filtré (pour écarter les fibrilles de laine), puis maintenu pendant 45 minutes à la température de 75° , la conductibilité a été trouvée faiblement diminuée : 156×10^{-6} .

b) Notre laine, dûment lavée et séchée à l'air, donnait 0.28 0/0 de cendres. Dans ces dernières, j'ai trouvé de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique, de la chaux en quantité très prédominante, des traces de magnésie et d'oxyde ferrique.

Conclusions. — De la comparaison des expériences I, c, 8° et III, a, il résulte immédiatement qu'il y a une différence considérable entre l'action de l'acide chlorhydrique 0,0005 normal sur la laine et l'action de ce même acide sur des eaux de digestion isolées.

Dans le premier cas, la conductibilité électrique du bain se trouve ramenée à environ 60×10^{-6} , c'est-à-dire à une valeur qui conviendrait assez bien à des solutions 0,0005 normales de certains chlorures métalliques (d'ammonium ou de calcium, par exemple). L'acide paraît donc être totalement saturé par des bases extraites de la laine.

Dans l'expérience III, a, au contraire, la conductibilité électrique, qui serait quelque peu supérieure à 160×10^{-6} si la conductibilité des principes extractifs et celle de l'acide minéral pouvaient se faire valoir conjointement, ne se trouve que faiblement diminuée. Elle vaut environ 160×10^{-6} , même après une digestion prolongée à 75° . Nous pouvons conclure de là que les bases disponibles dans les eaux de digestion isolées ne suffisent pas à la

saturation de l'acide chlorhydrique et que ce dernier reste en majeure partie à l'état de liberté.

Dans les essais de teinture nous trouvons la laine mise en présence d'une solution très étendue et parfaitement dissociée d'une matière colorante de nature saline. Aussi les choses se passent-elles comme si les deux parties constitutives du sel agissaient indépendamment l'une de l'autre. La base colorante entre en réaction avec la laine et se fixe sur quelque groupement acide de la kératine, probablement avec une élimination d'eau (1). L'acide chlorhydrique agit, de son côté, absolument comme le ferait un acide libre de la même concentration. Il sature les bases que l'action de l'eau seule suffit à mettre à sa disposition et en soustrait à la laine une quantité supplémentaire jusqu'à neutralisation complète. Nous comprenons dès lors qu'une solution 0,0005 normale d'acide chlorhydrique libre, et des bains de teinture pris à la même concentration, donnent par leur action sur la laine des liquides possédant invariablement une conductibilité voisine de 60×10^{-6} .

J'estime que ces conclusions ne vont pas à l'encontre de la théorie chimique de la teinture telle qu'elle a été émise par M. Knecht. Elles confirment au contraire cette théorie, la rattachent à nos idées actuelles sur la constitution des solutions salines et la rectifient peut-être en quelques points de détail.

L'étude électrochimique de la *teinture en couleurs acides* me paraît devoir offrir des difficultés. Je ne tiens provisoirement pas à me réserver ce sujet, auquel je ne trouverais pas de temps à consacrer d'ici quelques mois.

En terminant ce compte rendu, qu'il me soit permis d'offrir mes remerciements aux directeurs de la *Badische Anilin-und Soda-fabrik*. Ces Messieurs ont eu l'extrême obligeance de mettre à ma disposition de splendides échantillons d'un certain nombre de couleurs d'aniline.

**N° 85. — Sur le dosage de petites quantités de glycérine ;
par M. NICLOUX.**

Le dosage de la glycérine, basé sur l'action du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique, a déjà fait l'objet d'un certain nombre de travaux, soit par la mesure de l'acide carbonique pro-

(1) Il a été démontré que la laine se teint parfaitement en une solution incolore de rosaniline libre. Elle soutire également la couleur à une solution incolore (alcaline) de bleu alcalin.

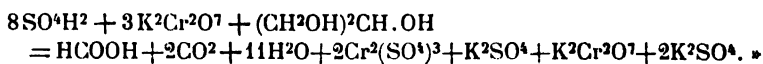
duit (1), soit par la détermination de l'excès de bichromate (2). Ces procédés exigent, pour que les causes d'erreur soient réduites au minimum, des quantités notables de glycérine.

MM. Bordas et de Raczkowski ont songé à appliquer à la glycérine (3) le procédé par différence de teinte que j'ai indiqué pour le dosage de très petites quantités d'alcool (4). En ce qui concerne ce dernier, ils ont proposé une modification qui porte seulement sur la suppression de tubes témoins ; je crois, au contraire, devoir conseiller ceux-ci (5). Ce dosage de l'alcool ne constitue d'ailleurs qu'un cas particulier : un grand nombre de composés organiques à fonction réductrice ou simplement oxydables peuvent donner la même réaction et, par suite, être dosés d'une façon analogue.

Au sujet de l'application du procédé à la glycérine par MM. Bordas et de Raczkowski, je désirerais présenter quelques remarques.

MM. Bordas et de Raczkowski disent textuellement (6) :

« Lorsqu'on traite la glycérine par le bichromate de potasse en présence d'acide sulfurique, celle-ci se décompose par l'action de l'acide chromique en donnant de l'acide formique, de l'acide carbonique et de l'eau. L'acide chromique passant à l'état de sesquioxyde de chrome donne, en présence d'un excès d'acide sulfurique, du sulfate de sesquioxyde de chrome. La réaction peut se formuler ainsi :



Cette réaction n'est pas exacte pour deux raisons :

1° Il existe 3 molécules de bichromate dans le premier membre, et on trouve en excès dans le second membre 1 molécule de bichromate et de sulfate de potassium. On ne saurait croire à une erreur d'impression, car les calculs ont été faits sur $3\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$, et non sur $2\text{K}^2\text{Cr}^2\text{O}^7$.

2° L'oxydation de la glycérine par le bichromate et l'acide sulfurique en excès donne seulement de l'acide carbonique et de l'eau, et non de l'acide formique, cela pour la raison bien simple que l'acide formique, même en solution très diluée, est oxydé par l'acide

(1) LEGLER, *Zeit. anal. Ch.*, t. 27, p. 516; CROSS et BEVAN, *ibid.*, t. 27, p. 517.

(2) HEHNER, *ibid.*, t. 27, p. 518.

(3) *Comptes rendus*, 14 décembre 1896, p. 1072.

(4) *Soc. de biol.*, 10^e série, t. 3, p. 841; 31 juillet 1896.

(5) *Soc. de biol.*, 10^e série, t. 3, p. 1126; 1^{er} janvier 1897.

(6) *Soc. de biol.*, 10^e série, t. 3, p. 1067; 25 décembre 1896.

chromique en donnant $\text{CO}^2 + \text{H}^2\text{O}$. Une seule expérience, faite avec une goutte d'acide formique aurait éliminé cette erreur.

Il résulte de là que, si les calculs, d'ailleurs exacts, amènent MM. Bordas et de Raczkowski à indiquer la solution à 48 grammes de bichromate par litre, dont 1 centimètre cube, d'après eux, correspond à 5 centimètres cubes d'une solution de glycérine à 1 0/00, cette solution doit pratiquement être trop forte, puisqu'elle est la conséquence d'une équation dans laquelle le bichromate est en excès non justifié. C'est ce que l'expérience prouve.

D'autre part, théoriquement, la réaction qui doit se formuler



montre que, pour $3 \times 92 = 276$ de glycérine, il faut $7\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ ou $7 \times 294 = 2058$ de bichromate, soit $\frac{2058}{276} = 7^{\text{sr}},456$ de bichromate

pour 1 gramme de glycérine, au lieu de $9^{\text{sr}},62$ indiqués par MM. Bordas et de Raczkowski. Il s'en suit que la solution à 48 gr. est fautive de plusieurs grammes; il faut prendre $37^{\text{sr}},28$. La liqueur dédoublée, préconisée ensuite, doit donc être de $18^{\text{sr}},64$ par litre, au lieu de 24 grammes.

En effet, en prenant de la glycérine chimiquement pure, séchée sur l'anhydride phosphorique en couche mince pendant plusieurs jours, on vérifie que le poids de $18^{\text{sr}},64$ de bichromate est exact et qu'il faut 2 centimètres cubes de cette solution pour 5 centimètres cubes de glycérine à 1 gramme par litre. Dans ces conditions, la teinte de la solution est vert bleuâtre avec $1^{\text{re}},95$, avec $2^{\text{e}},05$, elle est vert jaunâtre. Il faut opérer avec 4 et même 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et pur, bouilli si possible, que l'on fait arriver doucement dans la solution; celle-ci s'échauffe progressivement, le changement de teinte s'effectue. Il suffit alors de chauffer une minute et d'attendre ensuite 5 minutes (1).

Ayant choisi comme teinte limite la teinte vert jaunâtre, qui caractérise un petit excès de bichromate, la solution à $18^{\text{sr}},64$ se trouve un peu faible; c'est alors la solution à 19 grammes par litre qu'il faut employer; 2 centimètres cubes de cette solution correspondent à 5 centimètres cubes de glycérine à 1 gramme par litre.

(1) Pour le dosage de l'alcool, il suffit de quelques secondes d'ébullition surtout si on emploie, ce qui est préférable, un excès d'acide sulfurique (5^{e} par exemple).

Le dosage se fait d'une façon identique à celui que j'ai indiqué pour l'alcool et dans les conditions mentionnées plus haut. Comme pour l'alcool, je conseille l'emploi de 4 paires de tubes témoins de couleurs vert bleuâtre et vert jaunâtre faits avec des solutions à 1 gramme, 0^{sr},8, 0^{sr},5, 0^{sr},2 de glycérine par litre. L'essai étant fait sur 5 centimètres cubes, le nombre de centimètres cubes de bichromate employés, divisé par 2, donnera la teneur de la glycérine en grammes par litre.

Degré d'exactitude. — Entre 1 gramme et 2 grammes de glycérine par litre, on peut employer la solution à 38 grammes par litre. 1/10 de centimètre cube de bichromate fait nettement virer au jaune la solution vert bleu du sel de chrome ; la teneur en glycérine est déterminée à 0^{sr},1 p. 1000 près.

Au-dessous de 1 gramme par litre, ce qui est préférable, on emploiera la solution à 19 grammes par litre. 1/10 de centimètre cube de bichromate suffit pour obtenir le virage ; la teneur en glycérine est déterminée à 0^{sr},05 p. 1000 près.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Nouvel appareil pour l'application de l'analyse spectrale à la reconnaissance des gaz ; BERTHELOT (*C. R.*, t. 124, p. 525 ; 15 mars 1897). — Cet appareil permet d'opérer sur une cuve à Hg ordinaire de petites dimensions et avec quelques c. c. de gaz, maintenus à H atmosphérique. Le tube à gaz est un simple tube de verre muni, à sa partie supérieure, d'un fil de Pt soudé dans le verre. Sa longueur est de 0^m,10 à 0^m,12, son diamètre de 7 à 15 mm. Dans ce tube pénètre un autre tube capillaire en forme de siphon renversé, parcouru dans toute sa longueur par un fil de Pt soudé à l'une des extrémités. Un bouchon de liège permet, le tube capillaire étant introduit dans le tube large, de faire glisser ce tube intérieur et de mettre les deux fils de Pt à une distance quelconque l'un de l'autre. Le large tube étant rempli de Hg, on y fait pénétrer quelques c. c. du gaz à étudier, on introduit ensuite le tube capillaire, muni de son bouchon et on transporte le tout sur une petite cuve à Hg en porcelaine. La partie extérieure des deux fils de Pt (celui du large tube et celui du tube capillaire) est mise en communication avec une bobine d'induction et on fait passer une série d'étincelles. Les raies et bandes caractéristiques du gaz

sont observées à l'aide d'un spectroscope dont la fente est disposée devant le tube à gaz. On règle la distance explosive entre les deux pointes en faisant glisser plus ou moins le tube capillaire dans le bouchon qui le maintient.

G. ANDRÉ.

Sur les appareils employés pour recueillir l'air à grande hauteur dans l'ascension de l'aéroplane du 18 février 1897. Analyse de l'air recueilli ; L. CAILLETET (*C. R.*, t. 124, p. 486 ; 8 mars 1897). — Voici l'analyse de l'air recueilli, à l'aide d'un dispositif automatique spécial, à 15,500 mètres d'altitude, la pression étant de 0^m,14 : CO² dans 100 vol. d'air : 0,033 ; pour 100 vol. d'air privés de CO² : O 20,79, Az 18,27, Ar 0,94 ; rapport de Ar à la somme Ar + Az : 0,01185.

G. ANDRÉ.

Observations au sujet de la communication précédente de M. Cailletet ; A. MUNTZ (*C. R.*, t. 124, p. 488 ; 8 mars 1897). — M. Muntz pense que la petite quantité de CO² trouvée en plus sur celle de l'air normal (0,033 au lieu de 0,029) est due à l'oxydation de la graisse employée au graissage des robinets. De même, la petite quantité d'O trouvée en moins sur celle de l'air normal (20,79 au lieu de 20,96) peut tenir à l'absorption de ce gaz par la graisse du robinet et, plus encore, par la paroi métallique du Cu étamé.

G. ANDRÉ.

Sur l'absorption électrique de l'azote par les composés carbonés ; BERTHELOT (*C. R.*, t. 124, p. 528 ; 15 mars 1897). — Dans les conditions où s'est placé l'auteur, la vitesse d'absorption de l'Az par la benzine est à peu près la même, avec un interrupteur Deprez, que l'on fasse intervenir ou non la haute fréquence ; l'emploi de l'interrupteur Foucault donne une absorption bien moindre. La dose maxima d'Az absorbable par un poids donné du composé carboné a été trouvée : 1° avec la benzine, de 12 centièmes (la benzine absorbe 3 fois plus d'H² libre), soit 3C⁶H⁶ : 2Az ; 2° avec le CS², cette limite d'absorption a été trouvée sensiblement la même en poids, soit 3CS² : 2Az ; 3° avec le thiophène C⁴H⁴S, l'absorption est de 8,6 centièmes de son poids d'Az, soit 2C⁴H⁴S : Az. La nature des produits a été examinée avec la benzine seule ; le rapport obtenu plus haut montre qu'il s'est formé une substance répondant à la composition brute d'une diphénylphénylènediamine. L'examen d'un semblable produit montre que celui-ci est formé d'un mélange de plusieurs composés azotés dont certains sont des alcalis assez énergiques, de l'ordre des diamines, aisément dédoublables avec régénération partielle d'AzH³ ; certains autres, de l'ordre de l'hydrazo-

benzol. En chauffant au rouge sombre les produits condensés, il ne se fait pas d'Az libre, ce qui arrive, au contraire, avec le produit de la fixation de l'Az sur CS^2 . La benzine saturée d'Az, ainsi que le composé azoté qui dérive de CS^2 , absorbent lentement l'O gazeux sans qu'il se dégage d'Az en proportion sensible. G. ANDRÉ.

Action des bases libres sur les sels; G. COLSON (*C. R.* t. 124, p. 502; 8 mars 1897). — L'auteur a établi que lorsqu'un ac. fixe déplace un ac. volatil, il s'agit généralement d'un phénomène assimilable aux dissociations hétérogènes. Il en est de même de la décomposition des sels ammoniacaux par les bases fixes. Le phénomène est comparable à la décomposition du $PbCl^2$ par SO^4H^2 , décrite antérieurement par l'auteur. Une ampoule renfermant du chlorhydrate de diisobutylamine, brisée au sein d'un tube renfermant AzH^3 sec, donne lieu à une absorption rapide de ce gaz. La tension du gaz est de 40 mm. à 0°, de 53 mm. à 11°, de 85 mm. à 35°. AzH^3 n'a pas d'action à la T. ordinaire sur le chlorhydrate de pipéridine, mais si on verse 1 molécule de pipéridine sur 1 molécule de AzH^4Cl placé dans le vide, il se dégage AzH^3 et, au bout d'un jour, la tension de ce gaz surpasse H barométrique. A 0°, le dégagement s'arrête pour H compris entre 759 et 762 mm., même après départ d'une notable quantité d' AzH^3 . On a donc encore affaire ici à une réaction limitée par H. Les chlorhydrates neutres de diisobutylamine et de pipéridine absorbent HCl sec; la seconde molécule de HCl, fixée sur le sel neutre, possède une tension de dissociation dépendant uniquement de T. G. ANDRÉ.

Sur l'action du phosphore sur l'or; A. GRANGER (*C. R.*, t. 124, p. 498; 8 mars 1897). — Au divisé (obtenu par calcination, à basse température, de $AuCl^3$ dans un courant de CO^2), chauffé dans la vapeur de P, ne se combine pas à ce métalloïde. Mais en chauffant à 400°, Au perd son éclat, devient gris et se boursoufle. A plus haute T, il n'y a plus de réaction. Au se combine donc au P dans des limites extrêmement rapprochées : en deçà et au delà, il n'y a plus de réaction. En insistant sur l'action du P sur le métal et en refroidissant brusquement alors que l'appareil est plein de vapeur de P, on parvient à préparer un phosphure de composition constante : sa formule est Au^3P^4 . Ce corps se décompose totalement quand on le chauffe au contact de l'air ou quand on le maintient, à T. de formation, dans un courant de CO^2 suffisamment prolongé. G. ANDRÉ.

Action des hautes températures sur le peroxyde d'antimoine ; H. BAUBIGNY (*C. R.*, t. 124, p. 560; 15 mars 1897). — L'auteur a précédemment montré que le produit de la décomposition de l'acide antimonique par l'action *seule* de la chaleur était le peroxyde d'antimoine parfaitement stable, si l'on opérait à une température un peu inférieure à celle de la fusion de Ag. Mais si on élève la T, celle-ci restant toutefois inférieure à celle de la fusion de Au, Sb^2O^4 se décompose à son tour en O et Sb^2O^3 volatil. Le peroxyde d'antimoine ne saurait donc être considéré comme un corps fixe, puisqu'il est décomposé par l'action seule de la chaleur.

G. ANDRÉ.

Recherches sur les terres contenues dans les sables monazités ; SCHÜTZENBERGER et BOUDOUARD (*C. R.*, t. 124, p. 481; 8 mars 1897). — Les auteurs, en analysant le sulfate de cérium crist., obtenu par le traitement des sables monazités, ont trouvé à l'analyse des nombres qui conduisent, pour le métal correspondant, à un poids atomique plus élevé que celui qui résulte de l'analyse du sulfate de cérium provenant de la cérite. Ce résultat indique la présence probable d'une terre étrangère voisine du Ce. Ils ont donc isolé, en partant des sables monazités et à l'aide de traitements dont la description est trop longue pour trouver place ici : 1° un Ce à poids atomique voisin de 138, dont la sol. ne précipite pas par CuO; 2° un Ce à poids atomique voisin de 148 dont le sulfate est précipité par CuO et aussi SO^4H^2 ; 3° un Ce à poids atomique voisin de 157 dont le sulfate est précipité par CuO, mais non SO^4H^2 .

G. ANDRÉ.

Sur la monochlorhydrine glycérique d'origine allylique ; Louis HENRY [*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (3), t. 33, p. 110-114]. — La constitution de ce corps a été mise en doute par M. Hanriot (*Bull.*, t. 29, p. 399). L'auteur s'appuie sur l'analogie : (OH) se fixe sur CH^3 , Cl sur CH; de plus, la réduction donne un liquide (ébull. 210°), tandis que $\text{CH}^3.\text{CH}.\text{OH}-\text{CH}^2(\text{OH})$ bout à 188°. Cependant l'oxydation a donné de l'ac. oxalique, non l'ac. malonique chloré.

M. DELACRE.

Sur l'alcool nitropropylique primaire ; Louis HENRY [*Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (3), t. 33, p. 115-119]. — 30 gr. de sol. de méthanal à 35 0/0 + 1 volume H^2O et 25 gr. de nitro-éthane; on ajoute un peu de CO^3K^2 ; on extrait par l'éther. Celui-ci, par refroidissement énergique, donne des cristaux de $(\text{AzO}^3)\text{C} < \begin{smallmatrix} (\text{CH}^2\text{OH})^2 \\ \text{CH}^3 \end{smallmatrix}$.

La solution donne à 120-122° (H. 82 millim.) $(\text{OH})\text{CH}^3.\text{CH}(\text{AzO}^2).\text{CH}^3$ qui, avec PCl^5 , devient $\text{CH}^3\text{Cl}.\text{CHNO}^2.\text{CH}^3$. M. DELACRE.

Sur quelques dérivés de l'anéthol ; Georges DARZENS (*C. R.*, t. 124, p. 563 ; 15 mars 1897). — On obtient, en faisant agir Cl dissous dans CCl^4 sur l'anéthol dissous dans ce même solvant, les corps suivants : *Bichlorure d'anéthol*. Liquide de couleur ambrée, non distillable sans décomposition, même dans le vide. — *Anéthol monochloré*. En distillant le bichlorure d'anéthol dans le vide, il se scinde nettement en HCl et anéthol monochloré. Eb. 258° ; F. 6°. $D=1,1850$. — *Bichlorure d'anéthol chloré*. Petits crist. blancs, F. 35°. — *Bibromure d'anéthol monochloré*. S'obtient par l'action de Bren solution dans CCl^4 . F. à 45°. G. ANDRÉ.

Sur les hydrates de carbone restant dans la bière ; P. PETIT (*C. R.*, t. 124, p. 510 ; 8 mars 1897). — De la bière, conservée pendant trois mois à basse T, contient la moitié environ de ses extraits sous forme de dextrine, c'est-à-dire sous forme de corps non réducteurs que les ac. transforment en sucres réducteurs. L'auteur, ayant isolé une certaine quantité de cette dextrine, a constaté, qu'au point de vue de l'inversion par les ac., elle se comportait différemment des dextrines ordinaires : après 1 h. 1/4, la dextrine du commerce est complètement transformée en glucose, celle de la bière continue à s'hydrolyser et n'atteint l'équilibre qu'au bout de 3 heures environ. Il semble que le mode d'inversion de la dextrine de la bière se rapproche de celui du melitriose. G. ANDRÉ.

De la fixation de l'iode par les amidons de blé et de riz ; G. ROUVIER (*C. R.*, t. 124, p. 565 ; 15 mars 1897). — L'auteur a déjà montré que si on traite l'eau amidonnée obtenue soit avec l'amidon de blé soit avec celui de riz, par un excès d'I, mais en quantité insuffisante pour former le composé $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)^{16}\text{I}^5$, la quantité d'I fixée va en croissant en même temps que la quantité d'I ajoutée. Il fait voir actuellement qu'il y a, dans l'expérience sus-indiquée, superposition de deux phénomènes : fixation d'I sur l'amidon en proportion définie et dissolution d'I. G. ANDRÉ.

Action du tannin sur quelques alcaloïdes ; ŒCHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 124, p. 506 ; 8 mars 1897). — On sait que le tannin précipite les alcaloïdes en sol aq. ; l'auteur montre la nécessité du mélange de deux sol. aq. pour qu'il y ait précipitation : le tannin se dissout simplement dans la pyridine, la pipéridine, la nicotine pure. G. ANDRÉ.

Action du tannin et d'autres dérivés aromatiques sur quelques alcaloïdes et urées composées ; **CEHSNER** de **CONINCK** (*C. R.*, t. **124**, p. 562 ; 15 mars 1897). — Du tannin sec ou en sol. alc. introduit dans une sol. alc. de pyridine (1 : 1) ne donne pas de ppté. Quelques gouttes d'H²O et, *a fortiori*, un excès fournissent dans ce mélange un ppté blanc. Du tannin sec introduit dans une sol. alc. de pipéridine (1 : 1) ne donne pas de ppté ; la sol. alc. de tannin produit un ppté immédiat (ce qui distingue nettement la pyridine et la pipéridine). Avec une sol. étherée de pyridine et du tannin sec ou en sol. étherée, pas de ppté ; l'addition d'eau détermine un ppté. Une sol. étherée de pipéridine ne précipite pas avec le tannin sec, mais précipite avec une sol. étherée de tannin. L'auteur décrit ensuite les colorations qui prennent naissance quand on ajoute de l'ac. gallique, du pyrogallol, de la pyrocatéchine, de l'hydroquinone à des sol. aq. de pyridine et de pipéridine.

G. ANDRÉ.

Sur le dosage de l'antimoine à l'état de peroxyde ; **H. BAUBIGNY** (*C. R.*, t. **124**, t. 499 ; 8 mars 1897). — L'anhydride antimonique est stable à 357° (éb. de Hg) ; il perd O à 440° (F. de S), et le résidu fixe obtenu à une T. voisine de celle de F. de Ag, mais inférieure, est Sb²O³, ainsi que l'auteur l'a vérifié. Ces exp. ont été effectuées en évitant toute pénétration des gaz des foyers à l'intérieur des tubes : il ne pouvait y avoir ainsi de phénomènes de réduction.

G. ANDRÉ.

Sur l'emploi de la cryoscopie dans l'analyse du lait. Réponse à une note de M. Winter ; **BORDAS** et **GÉNIN** (*C. R.*, t. **124**, p. 508 ; 8 mars 1897). — Les échantillons de lait sur lesquels ont porté les analyses provenaient de la traite entière de une ou plusieurs vaches, de façon à obtenir un mélange homogène tel qu'il doit être livré à la vente. Les ab. ont varié de 0°,529 à 0°,512. Ces chiffres sont donc bien différents du nombre 0,55 indiqué par M. Winter, comme l'axe d'oscillation du point de congélation du lait. Ces chiffres sont absolus, toutes les corrections ayant été faites, notamment celle de la surfusion. On ne peut donc admettre la constance absolue du point de congélation du lait. En admettant, de plus, la constance du point de congélation, les auteurs font remarquer qu'il serait facile de relever, par l'addition de petites quantités de matières sucrées et salines, le point d'ab. d'un lait mouillé. La méthode de Winter ne donne également aucun renseignement relatif à l'écémage, falsification opérée conjointement à celle du

mouillage. L'emploi exclusif de la cryoscopie n'est donc ni simple, ni sûr; il est, en outre, insuffisant.

G. ANDRÉ.

Action du nickel sur l'éthylène; Paul SABATIER et J. B. SENDERENS (*C. R.*, t. 124, p. 616; 22 mars 1897). — De l'éthylène pur passant sur Ni obtenu par réduction de l'oxyde donne lieu, à 300°, et mieux encore à T. plus haute, à la formation d'une matière noire très volumineuse : c'est un charbon léger dans lequel Ni se trouve disséminé. Les gaz recueillis consistent en un mélange d'H² et CH⁴; ils ont l'odeur des éthers de pétrole, ce qui fait supposer l'existence de traces de carbures supérieurs; mais les auteurs n'ont pu condenser ceux-ci en dose appréciable. La réaction est la suivante : $C^2H^4 = C + CH^4$; la production d'H² semble due à un phénomène secondaire dont il convient de préciser les conditions. Co, Cu, Fe ne donnent pas lieu à une réaction semblable. Le dédoublement précédent est exothermique; on doit en rechercher la cause probable dans la formation entre Ni et l'éthylène, d'une combinaison instable se dédoublant en C, méthane et Ni capable de reproduire une formation identique.

G. ANDRÉ.

Sur un dissolvant qui permet de séparer la codéine de la morphine; L. FOUQUET [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 5, p. 49; 15.1.97]. — La morphine et la codéine se dissolvent fort inégalement dans l'anisol. Voici le tableau des solubilités :

Température.	Morphine.	Codéine.
9°	Insoluble.	7.80 % en poids
16°	—	15.28
100°	0,95	1.64
150°	4,90	"

La morphine crist. par refroidissement de sa sol. dans l'anisol bouill. se présente en beaux prismes incolores qui, au lieu de fondre à 110° comme la morphine hydratée, restent inaltérés bien au-dessus de cette T, mais brunissent à 210° et se résolvent à 247° en un liquide huileux, noir. Si la codéine a déjà crist. dans l'anisol, elle devient plus sol., et se dissout dans la proportion de 10,75 0/0 à 0° dans le même dissolvant. Il résulte de ces recherches qu'à froid, surtout, l'anisol peut servir avantageusement à séparer la codéine de la morphine.

P. ADAM.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 AVRIL 1897.

Présidence de M. TANRET.

Sont nommés membres résidents :

M. BOUHARD, 30, avenue de l'Observatoire;

M. SCHMIDT, 3, rue Michelet;

M. BERGER, 31, rue Denfert-Rochereau.

Sont proposés pour être membres résidents :

M. JOANIN (Albert), 4, rue Léopold-Robert, présenté par MM. ANDRIÉ et DELÉPINE;

M. PICOT-LA-BEAUME, 61, rue Madame, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ;

M. BORDÉ (Paul), ingénieur, 29, boulevard Haussmann, présenté par MM. DARZENS et BÉHAL.

Est proposé pour être membre non résident :

M. STOKLASA, professeur de chimie à l'Ecole polytechnique tchèque, à Prague, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

M. le Président annonce la mort de M. Rousseau (Gustave), l'un des membres les plus actifs de la Société.

M. MUTTELET a déposé un pli cacheté à la date du 9 avril.

La Société a reçu :

Un livre intitulé : *Le four électrique*, par M. Henri Moissan, de l'Institut;

Le fascicule 15 du troisième volume du *Handbuch der organischen Chemie de Beilstein*;

Le *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg*;

The journal of the College of science imperial university (Ja-pon), t. 9, part. II.

M. BÉCHAMP fait une première communication sur les ferments solubles.

M. MATIGNON indique la préparation du carbure de sodium et de l'acétylène monosodé, tous deux purs, en faisant agir directement l'acétylène sur le sodium. Ces deux produits blancs réagissent vivement sur les oxydants, sur les éléments halogènes, sur les acétones, les aldéhydes, les anhydrides d'acides, etc. Ces réactions feront l'objet de communications ultérieures.

M. LE CHATELIER a étudié la dissociation du minium. Il a trouvé que la tension de l'oxygène atteint une atmosphère à la température de 640° . Cette tension décroît rapidement avec la température à 445° , elle ne dépasse que quelques millimètres de mercure.

M. LÉGER a étudié l'action de l'hypobromite de sodium, en excès, sur certains phénols. Avec le phénol ordinaire, il semble se former d'abord du tribromophénol, ainsi qu'on l'a observé déjà ; mais si on laisse les deux corps en contact pendant 2 à 4 jours, on n'obtient plus qu'une matière bromée amorphe, insoluble, incolore, non volatile, du tétrabromure de carbone en grande quantité et un peu d'acide oxalique, ainsi que de l'acide carbonique.

Les diphénoles du benzène se comportent d'une façon analogue ; mais la réaction, qui dégage beaucoup de chaleur, est plus rapide. Elle est presque instantanée. La formation de CBr^4 est souvent précédée de celle de CHBr^3 . C'est le seul corps insoluble formé dans la réaction, laquelle donne lieu à une production abondante d'acide oxalique.

Le pyrogallol est complètement transformé en CO^2 et $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$; la production de CBr^4 est insignifiante.

L'hypobromite de sodium exerce donc sur le noyau benzénique de ces corps une action destructive. Il y a une véritable dislocation de la chaîne hydrocarbonée, et certains groupes CH fixent Br^3 pour donner CHBr^3 qui se transforme ensuite en CBr^4 .

M. Léger se propose d'étendre ses recherches à un certain nombre de corps renfermant un ou plusieurs QH phénoliques et de doser les produits formés. Il espère par là arriver à se rendre compte du mécanisme de ces réactions.

Les phénols qui renferment deux noyaux benzéniques sont beaucoup plus stables vis-à-vis de l'hypobromite. Les naphthols α et β ne donnent que très peu de CBr^4 , et la quantité d'acide oxalique formée est souvent inappréciable. Par contre, ils fournissent des matières colorantes dont la production peut être utilisée pour distin-

guer facilement ces deux corps. En solution aqueuse saturée, l' α -naphtol donne une coloration violet sale et le β -naphtol une coloration jaune qui devient verdâtre, puis jaune feuille morte pour redevenir jaune. La réaction de l' α -naphtol est particulièrement sensible.

M. ROSENSTIEHL démontre que, contrairement aux idées admises, la matière colorante rouge des pellicules du raisin est soluble, avant toute fermentation dans le jus du fruit.

On chauffe le raisin écrasé à l'abri de l'air entre 45 et 55°. La présence d'air provoque un goût de cuit et insolubilise la matière colorante.

Par l'action simultanée de l'acide carbonique, du milieu acide et de la méthode de Tyndall, l'auteur a réussi à abaisser la température de stérilisation vers 50°, température qui altère peu les arômes délicats des fruits. Il applique ces données à la vinification, à la fabrication du cidre et à la conservation des substances alimentaires.

M. FRIEDEL présente deux notes : l'une de M. Collet, *sur l'action du chlorure d'acétyle sur quelques hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium* ; l'autre de M. Genvresse, *sur un isomère du disulfure de diphenylène*.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 86. — Sur une réaction de l'oxyde de carbone ; par M. A. MERMET.

Rechercher l'oxyde de carbone dans l'air et le caractériser facilement, tel est le problème de chimie pratique, intéressant l'hygiène, que je me suis proposé.

Après des essais très nombreux et très variés, j'ai trouvé qu'une solution faible de permanganate de potassium acidulée par l'acide azotique se décolorait sous l'influence de l'oxyde de carbone. En ajoutant de l'azotate d'argent, la décoloration était accélérée. Avec de l'air au 1/500° et au 2/10000°, la décoloration de la liqueur rose survient en un temps qui varie de une heure à vingt-quatre heures.

Je me suis arrêté aux proportions suivantes pour constituer le réactif nouveau.

Liquueur d'argent (A). — Dissoudre 2 à 3 grammes d'azotate d'argent cristallisé dans 1 litre d'eau distillée.

Liquueur de permanganate de potassium (B). — Faire bouillir un litre d'eau distillée avec quelques gouttes d'acide azotique pur (bien exempt d'acide chlorhydrique). Ajouter, goutte à goutte, du permanganate dissous jusqu'à coloration rose persistante. On détruit ainsi les matières organiques que contiennent les eaux distillées de préparation ancienne et qui n'ont pas été conservées dans des fontaines fermées par un bouchon soutenant un tube à coton pour retenir les poussières de l'air. Après refroidissement, dissoudre 1 gramme de permanganate cristallisé et ajouter 50 centimètres cubes d'acide azotique pur. Conserver cette liqueur à l'abri des poussières et de la lumière.

Réactif de l'oxyde de carbone. — On le prépare, au moment de l'expérience, en mélangeant :

Liquueur A.....	20 ^{cc}
Liquueur B.....	1
Acide azotique pur.....	1

et complétant à 50 centimètres cubes avec de l'eau distillée privée de matières organiques. On obtient une liqueur rose.

L'emploi de cette liqueur peu chargée de permanganate exige quelques précautions puisque les gaz réducteurs autres que l'oxyde de carbone, les poussières, peuvent la décolorer.

Néanmoins, on peut avec elle, arriver à se prononcer avec certitude sur la présence, ou l'absence, dans l'air, des plus faibles traces d'oxyde de carbone. J'ai fait passer dans ce réactif, de l'air à 2/10000^e, après l'avoir purifié par passages successifs dans un tube à coton pour arrêter les poussières, un tube à ponce sulfurique ou phosphorique pour fixer les gaz alcalins, des tubes à 4 boules de Mitscherlich ou des tubes à perles de Babo à permanganate alcalin, un tube témoin à eau de baryte, etc., et, la décoloration était complète. L'expérience peut être faite plus simplement en versant le réactif dans un flacon à l'émeri plein de l'air titré et en l'abandonnant. La décoloration se produit d'autant plus vite que le titre du mélange gazeux est plus élevé. Dans la pratique, le même résultat serait observé si l'air contenait du gaz d'éclairage.

En effet, en plus d'une forte proportion d'oxyde de carbone, il contient du méthane et différents hydrocarbures réducteurs. Il en serait de même avec des gaz sulfurés ; dans ce cas, la liqueur

décolorée prendrait bientôt une teinte brune due à la formation de sulfure d'argent. Mais un renseignement n'en serait pas moins acquis ; on aurait la preuve de la présence dans l'atmosphère d'un gaz délétère nuisible. Une expérience plus complète, semblable à celle que je viens de décrire, permettrait ensuite de savoir si la décoloration est due à l'oxyde de carbone ou à d'autres gaz réducteurs. L'indication serait encore précieuse en répétant la réaction avec l'air pris dans une galerie de mine de houille, puisque de faibles quantités de grisou amèneraient la décoloration du réactif permanganique.

Marche d'une expérience. — Deux flacons à l'émeri sont remplis d'eau. On vide le premier dans la pièce où on veut prélever de l'air suspect ; on vide le second à l'air libre pour le remplir d'air normal. C'est le *témoin* (1). On évitera l'emploi de flacons bouchés au liège, parce que celui-ci céderait des principes réducteurs qui accéléreraient la décoloration. L'eau qui remplit les flacons devra être pure. Si on veut se placer dans les meilleures conditions, on choisira de l'eau distillée privée de matières organiques ; mais, à défaut, on pourra se contenter d'eau distillée ordinaire et même d'eau de fontaine.

On place les deux flacons sur une feuille de papier blanc et on verse dans chacun d'eux 25 centimètres cubes de réactif. On abandonne l'expérience à elle-même en évitant une lumière trop vive. Le flacon contenant l'oxyde de carbone se décolore dans les limites de temps indiquées plus haut, tandis que le témoin est encore plus ou moins rosé.

Il n'y a plus à se préoccuper ensuite de sa décoloration spontanée ; car, un semblable mélange perdant continuellement de l'oxygène, il arrive un moment où il n'y a plus trace de permanganate. C'est pour cette raison qu'il faut préparer le réactif au moment de l'expérience. Néanmoins, j'ai pu en conserver pendant plus de trois semaines.

Par ce moyen très simple, on pourra faire l'essai de l'air dans nombre de circonstances. On fera bien de répéter souvent l'expérience dans les bureaux, les salles d'études ou les classes chauffés avec de mauvais appareils. La décoloration du réactif, même si elle n'était pas produite par l'oxyde de carbone exclusivement, prouverait que l'air respiré est vicié et que la ventilation est défectueuse.

(1) Si l'air est riche en poussières (galeries de mines), on adaptera au flacon plein d'eau un bouchon en liège paraffiné à deux trous : l'un portant un siphon, l'autre un tube à coton. Après écoulement, on substituera le bouchon de verre.

Voici les résultats de quelques expériences :

1° Une prise d'air est faite près d'un poêle à anthracite au moment où on le charge de combustible. Le réactif est décoloré ; l'air contient de l'oxyde de carbone ;

2° Après une saute de vent en bourrasque, le baromètre baisse de 10 millimètres en deux heures. Une cheminée à feu continu et à combustion lente chauffant une pièce de dimensions moyennes semble s'éteindre. De l'air est prélevé. Le réactif est décoloré en moins de deux heures. Le vent avait donc rabattu le gaz de la cheminée. On conçoit qu'un accident mortel aurait pu survenir si une personne avait été surprise pendant le sommeil.

En 1861, Boussingault, répétant les expériences de de Saussure sur la décomposition du gaz carbonique par les plantes exposées à la lumière, constatait que l'oxygène dégagé n'était pas mélangé d'azote, mais bien d'oxyde de carbone accompagné parfois de méthane.

« J'ai tenté de reconnaître ces gaz en prélevant des échantillons d'air dans une serre à camélias. Ainsi qu'il fallait s'y attendre, le réactif n'a pas été décoloré. Après huit jours de contact, les flacons en expérience et leurs témoins contenaient encore une liqueur rose.

« En terminant ce sujet, deux questions se posent : Que se passe-t-il dans le mélange de permanganate alcalin, d'azotate d'argent et d'acide azotique ? Que devient l'oxyde de carbone dans cette réaction ? Il ne m'est pas possible de préciser en ce moment. Dans cette liqueur extrêmement oxydante, on peut supposer l'existence de l'acide permanganique, de l'ozone, de l'eau oxygénée, peut-être du perazotate d'argent ? Quant à l'oxyde de carbone, se transforme-t-il intégralement en gaz carbonique ? J'ai quelques raisons de croire qu'il peut se former aussi de l'acide oxalique (acide éthane-dioïque). Ce composé, intermédiaire entre le protoxyde et le bioxyde de carbone, peut être obtenu par la réduction de ce dernier. Un certain nombre de réactions chimiques de ce genre sont connues, et, dans l'économie, l'acide carbonique provenant des boissons gazeuses prises en excès, se transforme en acide oxalique qu'on retrouve dans les urines. »

La réaction que je viens d'étudier produirait ce même acide par fixation d'oxygène sur l'oxyde de carbone. En ce cas, on pourrait, par le procédé du permanganate, non seulement reconnaître ce gaz dans l'air, mais encore le doser sous forme d'oxalate de calcium ou par liqueurs titrées.

Ces expériences m'ont naturellement amené à rechercher les

causes qui font disparaître les énormes masses d'oxyde de carbone continuellement rejetées dans l'atmosphère. Ce gaz se transforme-t-il immédiatement et exclusivement en acide carbonique? Passe-t-il par le degré d'oxydation intermédiaire? En un mot, existerait-il de l'acide oxalique dans l'air? Pour répondre à cette question, j'ai recueilli de l'eau de pluie au milieu d'un parterre, loin des arbres, pour éviter les principes solubles que les branches pourraient céder. Le volume du liquide ayant été réduit, les acides azotique et sulfurique ayant été reconnus, quelques essais d'analyse microchimique, assez nets, m'ont permis de caractériser des traces d'acide oxalique sous forme de sel calcique. Mais je ne puis rien affirmer encore et ces différentes questions restent à élucider. Elles feront l'objet d'une autre note.

N° 87. — Action du chromate de strontium sur le chlorure mercurique ; par MM. H. IMBERT et G. BELUGOU.

D'après Millon (*C. R.*, t. 39, p. 742), si on évapore une solution de chlorure mercurique contenant du bichromate de potasse, on n'obtient pas de précipité, mais il se forme des cristaux d'un jaune vif du sel double $\text{HgCl}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$.

D'autre part (Darby, *Lieb. Ann. Ch.*, t. 65, p. 204), une solution de chromate de potassium ajoutée à une solution de chlorure mercurique, après avoir laissé déposer le sel $\text{CrO}_4\text{Hg} \cdot 2\text{HgO}$, donne par évaporation des cristaux rougeâtres très solubles d'un sel double $\text{CrO}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{HgCl}_2$.

Plus récemment, Jäger et Krüss (*D. ch. G.*, t. 22, p. 2043) ont décrit les sels doubles de chlorure mercurique et dichromate d'ammonium et reproduit le sel de Millon $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 \cdot \text{HgCl}_2$.

Nous avons remarqué, de notre côté, qu'une solution de chlorure mercurique, mise en digestion sur du chromate de strontium en excès, prend une coloration jaune orangé plus foncée que la couleur d'une solution saturée de chromate de strontium.

L'évaporation dans le vide de la liqueur aqueuse filtrée donne naissance à de magnifiques cristaux rouge orangé sur la constitution desquels l'un de nous reviendra plus tard.

On peut obtenir également des cristaux d'un sel double, en opérant en solution acide de la façon suivante :

On dissout 102 grammes ($1/2$ mol.) de chromate de strontium dans 50 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, de densité 1,180, étendu d'une petite quantité d'eau ; après dissolution complète, on ajoute suffisamment d'eau pour avoir 250 centimètres

cubes de liqueur, puis on dissout dans le liquide 271 grammes (1 mol.) de chlorure mercurique.

On maintient une bonne demi-heure au bain-marie bouillant, on filtre et on laisse refroidir. On obtient ainsi des cristaux rouge orangé que l'on essore à la trompe et que l'on dessèche ensuite complètement sur l'acide sulfurique.

Les eaux-mères, évaporées au bain-marie et abandonnées au refroidissement, peuvent fournir une nouvelle quantité de ces mêmes cristaux.

Ce produit, finement pulvérisé, exposé à l'action déshydratante de l'acide sulfurique pendant plusieurs jours, afin de lui enlever toute trace d'humidité, a donné à l'analyse les résultats ci-dessous :

Cr.....	6.67 %
Sr.....	11.31
Hg.....	51.02
Cl.....	22.58

Un premier point se dégage de ces résultats. 51,02 de Hg correspondraient à 69,13 de chlorure mercurique contenant seulement 18,11 de Cl ; il faut donc admettre que le sel double formé cristallise avec un excès d'acide chlorhydrique.

La formule qui correspond aux chiffres moyens précédemment indiqués est



laquelle exigerait les quantités suivantes de Cr, Sr, Hg et Cl :

Cr.....	6.70 %
Sr.....	11.32
Hg.....	51.11
Cl.....	22.68

On arrive au même corps $\text{CrO}^4\text{Sr}.2\text{HgCl}^2.\text{HCl}$ en opérant sur un mélange en proportions équimoléculaires des deux sels en liqueur chlorhydrique.

L'excès de chlore accusé par l'analyse nous avait fait craindre que le sel ainsi préparé ne fût pas absolument pur ; pour le débarrasser de toute trace d'impureté, nous avons songé à le redissoudre dans l'eau distillée et à le faire recristalliser en solution aqueuse, au risque de voir le sel double se dissocier. Nous n'avons pu percevoir trace de décomposition, et la solution évaporée convenablement a redonné les mêmes cristaux rouge orangé qui, analysés

après dessiccation convenable, nous ont conduit rigoureusement à la même composition centésimale.

La solution de ces cristaux, traitée par l'ammoniaque, donne un précipité jaune serin, dont nous nous proposons d'étudier la constitution et qui paraît être à *priori* le sel double ammonio-mercurique $2(\text{AzH}^+\text{HgCl})\text{CrO}^+\text{Hg}$, obtenu par Jäger et Krüss en ajoutant de l'ammoniaque à un mélange à parties égales de chlorure mercurique et de chromate neutre d'ammonium.

Il résulte de nos essais :

1° Que le chromate de strontium et le chlorure mercurique en solution chlorhydrique donnent naissance au sel double



2° Que ce sel est indécomposable par l'eau.

D'ailleurs, l'étude de l'action des divers chromates métalliques en solution chlorhydrique sur le chlorure mercurique, entreprise par l'un de nous et dont les résultats seront prochainement publiés, nous permet de prévoir l'existence d'un certain nombre de sels doubles contenant un excès d'acide chlorhydrique.

N° 88. — Action du chromate de strontium sur le chlorure mercurique; par M. G. BELUGOU.

Dans une note antérieure, M. H. Imbert et moi avons indiqué que si on fait digérer une solution aqueuse saturée et bouillante de chlorure mercurique sur du chromate de strontium, on obtient un liquide jaune orangé qui, après filtration et par refroidissement, donne des cristaux orangés.

On peut préparer une plus grande quantité de ce sel en maintenant au bain-marie, pendant une à deux heures, $20^{\circ},4$ (1 mol.) de chromate de strontium et $27^{\circ},1$ (1 mol.) de chlorure mercurique dans 200 centimètres cubes d'eau distillée.

Le liquide prend une coloration jaune orangé intense, tandis qu'il reste un résidu jaune rougeâtre.

La solution filtrée chaude laisse déposer par refroidissement de beaux cristaux orangés que l'on essore à la trompe et que l'on sèche sur l'acide sulfurique.

J'ai pulvérisé finement ces cristaux en vue de les analyser. Ils m'ont fourni une poudre jaune orangé que j'ai abandonnée plusieurs jours dans le vide en présence d'acide sulfurique pour arriver à une dessiccation complète.

L'analyse de ce produit m'a donné :

Cr.....	4.77 %
Sr.....	8.41
Hg.....	57.37
Cl.....	22.27

Il est à remarquer que 57,37 de Hg représentent 77,73 de chlorure mercurique contenant seulement 20,36 de Cl. La quantité de chlore est donc notablement supérieure à celle qui correspond à 57,37 de Hg à l'état de chlorure mercurique.

La composition centésimale du sel $2(\text{CrO}^4\text{Sr} \cdot 3\text{HgCl}^2) \cdot \text{HCl}$ exigerait :

Cr.....	5.06 %
Sr... ..	8.45
Hg.....	57.95
Cl.. ..	22.23

Comme pour le précédent obtenu en solution chlorhydrique, le sel en solution aqueuse se forme avec un excès d'acide chlorhydrique.

Ce résultat inattendu tient probablement à la formation de chromate mercurique basique qui reste dans la masse résiduelle, insoluble.

Il n'est pas inutile d'indiquer que la solution de ces cristaux précipite en jaune serin par l'ammoniaque.

(Travail fait au laboratoire des recherches de l'École supérieure de pharmacie de Montpellier.)

N° 89. — Sur le rendement de la transformation des carbonates d'ammonium en urée ; par M. Léon BOURGEOIS.

M. Al. Basaroff, dans une note (*Zeit. f. Ch.*, 1868, p. 204 ; *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. 10, p. 250) intitulée : « Production directe de l'urée en partant de l'anhydride carbonique et de l'ammoniaque », avait observé que, si l'on chauffe à 130-140° en tube scellé du carbamate d'ammonium ou simplement du carbonate d'ammonium commercial, une partie du sel se convertit par voie de déshydratation en urée, la réaction se trouvant limitée par la réaction inverse, connue de tous les chimistes. Il n'indique pas la proportion numérique de l'urée engendrée dans ces circonstances, annonçant

seulement qu'il s'en produit des quantités assez notables (1). J'ai répété, il y a quelques années, les expériences de M. Basaroff (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 7, p. 48) sur le sesquicarbonat d'ammonium du commerce, et, opérant dans des tubes de faible diamètre, j'avais trouvé que la quantité d'urée formée atteint 2,5 0/0 du poids de carbonate employé. Ce qui gêne particulièrement lorsqu'on veut effectuer ces essais, c'est la mise en liberté de gaz anhydride carbonique due à la transformation d'une très notable proportion du carbonate acide d'ammonium en carbamate, lequel se convertit à son tour partiellement en urée ; la pression s'élève beaucoup dans les tubes et détermine l'explosion de presque tous. De légères modifications au mode opératoire, que j'ai l'honneur de soumettre à la Société, m'ont permis de vaincre ces difficultés et d'atteindre des rendements plus rémunérateurs que celui dont je viens de parler.

Des tubes de verre, du diamètre et de l'épaisseur de parois habituels, sont remplis aux trois quarts de sesquicarbonat d'ammonium commercial (2) réduit en poudre grossière et étirés en pointe capillaire qu'on ferme à la lampe ; on les chauffe alors vers 130° pendant six heures environ seulement. Après refroidissement, on voit que le sel qui avait fondu en donnant une liqueur limpide s'est pris en masse cristalline ; on ouvre à la lampe la pointe de chaque tube en prenant les précautions d'usage ; il s'échappe de grandes quantités d'anhydride carbonique. On referme la pointe et l'on chauffe de nouveau pendant six heures comme précédemment. On renouvelle un certain nombre de fois sur chaque tube la même série d'opérations ; à chaque fois qu'on ouvre la pointe d'un tube, la quantité d'anhydride carbonique expulsée diminue et, après cinq ou six séances de chauffage, on n'observe plus de dégagement gazeux lors de l'ouverture de la pointe. On ouvre alors définitivement les tubes, on dissout leur contenu dans l'eau à une douce chaleur, et toutes les eaux de lavage sont évaporées au bain-marie dans une capsule, jusqu'à siccité. Tout le carbonate non transformé, ainsi que le carbamate préexistant ou ayant pris naissance dans la réaction est alors volatilisé, et le résidu est formé d'urée

(1) « Ich habe soeben gefunden, dass auch das käufliche feste Kohlensäure Ammoniak, beim Erhitzen auf 130 bis 140°, ziemlich reichliche Mengen reines Harnstoffs liefert. »

(2) Ce carbonate était non effleuré et sentait fortement l'ammoniaque ; il était volatil au bain-marie sans laisser de résidu appréciable, c'est-à-dire qu'il ne renfermait ni sels minéraux, ni urée ; son titre alcalimétrique correspondait à 80.4 0/0 de carbonate neutre $\text{CO}_3(\text{AzH})^2$.

(avec une trace de ses produits de décomposition, tels que biuret); on la fait recristalliser aisément dans l'alcool méthylique ou éthylique. Pour établir les rendements donnés ci-dessous, on s'est assuré qu'une quantité donnée d'urée étant dissoute dans une solution de carbonate d'ammonium, se retrouve inaltérée lorsqu'on évapore au bain-marie la solution.

Les rendements en urée pour 100 parties de sesquicarbonate d'ammonium sont assez variables d'un tube ou d'un groupe de tubes à l'autre; j'ai obtenu une série de nombres s'échelonnant entre 3,20 et 9,52; on peut admettre en moyenne à peu près 6 0/0. La quantité totale d'anhydride carbonique expulsée s'élevait à 10-12 0/0 du carbonate.

Le bicarbonate d'ammonium, obtenu par efflorescence à l'air du sesquicarbonate, fournit de moindres rendements en urée, soit 2,5 à 2,9 0/0.

J'ai expérimenté également, à l'exemple de M. Basaroff, sur le carbamate d'ammonium $\text{COAzH}^3.\text{OAzH}^4$; ce sel était préparé en faisant arriver au sein de l'alcool méthylique à 98 0/0 des gaz ammoniac et anhydride carbonique desséchés. Il se fait un dépôt de belles lamelles rhomboïdales qu'on essore rapidement à la trompe. Le sel étant mis dans des tubes scellés et chauffé vers 130° pendant trente-six heures, on le voit peu à peu devenir humide et ses cristaux s'accroître au sein de leur eau-mère. On n'observe aucun excès de pression lorsqu'on ouvre les tubes. Le rendement en urée est ici bien plus faible que pour le sesquicarbonate, circonstance difficile à expliquer; je l'ai trouvé de 2,6 à 3,7 0/0 seulement.

Je rapporterai en terminant une expérience faite en plus grand sur le sesquicarbonate d'ammonium. M. Grimaux ayant bien voulu mettre à ma disposition un autoclave en acier très résistant de 1 litre de capacité, j'y ai chauffé au bain d'huile vers 130° une quantité de 600 grammes de sesquicarbonate, en procédant, comme il a été dit, par chauffages successifs et évacuant les gaz entre chacun d'eux. L'opération terminée, le contenu a été repris par l'eau; mais, contre toute attente, le métal avait été notablement attaqué par l'acide carbonique du sel et les liqueurs renfermaient beaucoup de carbonate ferreux dissous à la faveur du carbonate d'ammonium. On a évaporé le tout à sec au bain-marie en présence de l'air, ce qui a rendu la totalité du fer insoluble à l'état de peroxyde (70 gr.), et la masse pulvérisée a été épuisée par l'eau; la liqueur filtrée a été évaporée de nouveau et l'urée recristallisée dans l'alcool méthylique. Le poids d'urée pure ainsi obtenue s'est élevé à 45^{gr},3, ce qui donne un rendement de 7,55 0/0. Si l'on voulait

répéter cette expérience et qu'on ne disposât pas d'un appareil doublé de platine, il conviendrait peut-être de donner la préférence à un autoclave de cuivre ou de bronze. Je me suis, en effet, assuré que de la tournure de cuivre chauffée à 130° en tube clos avec du carbonate d'ammonium n'est nullement attaquée en l'absence d'air. Un appareil doublé de nickel en couche un peu épaisse rendrait les meilleurs services.

(Travail fait aux laboratoires de M. Arnaud, au Muséum, et de M. Grimaux, à l'École Polytechnique.)

**N° 90. — Essais de préparation de l' $\alpha\beta$ -triphénylthane;
par M. J. RAWITZER.**

Le triphénylthane $C^6H^5.CH^2-CH(C^6H^5)_2$ a été obtenu pour la première fois par M. Waas (1) dans l'action de l'éther dichloré sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Il le décrit comme une huile rougeâtre à fluorescence violette, bouillant au-dessus de 360°, identique, d'après lui, avec un composé obtenu par l'action du diphenylmonochloréthane sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

Beilstein, dans son *Traité de chimie organique*, indique encore, d'après une communication particulière de M. Delacre, que le triphénylthane bout entre 396 et 400° et cristallise en aiguilles.

M. O. Saint-Pierre (2) décrit encore un procédé de préparation du même composé par le diphenylméthane sodé et le bromure de benzyle. Le produit, soumis à la distillation fractionnée et recueilli entre 270 et 380°, a été cristallisé dans la ligroïne et obtenu en aiguilles fondant vers 57°. Ces aiguilles ont la composition et le poids moléculaire du triphénylthane.

Il paraissait intéressant d'étudier de plus près cet hydrocarbure, qui ne semble pas avoir été préparé jusqu'ici en notables quantités; aussi me suis-je efforcé de trouver des méthodes donnant un meilleur rendement. Quoique mes essais n'aient pas encore eu un résultat positif, je crois devoir les indiquer dès maintenant, me trouvant obligé de les interrompre momentanément.

Action du benzène et du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'éthylène chloré.

Une partie de chlorure d'éthylène chloré (une fois 80 gr., une autre fois 120 gr.) a été mêlée avec 6 ou 8 fois son volume de

(1) *Berichte*, t. 15, p. 1128.

(2) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 5, p. 292; *Thèse de Paris*, série A, n° 182.

benzène cristallisable, et 1 partie de chlorure d'aluminium a été ajoutée en plusieurs portions au mélange chauffé. Le dégagement d'acide chlorhydrique ne s'est produit que lorsque le mélange fut chauffé jusqu'à l'ébullition. Après plusieurs heures, on jugea que la réaction était terminée. La solution benzénique refroidie a été versée dans l'eau, lavée à plusieurs reprises, séchée sur le chlorure de calcium et distillée. Après le benzène, il passa du bibenzyle, puis le thermomètre s'éleva sans arrêt jusqu'à ce que le contenu du ballon fût charbonné.

La production du bibenzyle à partir de $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CHCl}_3$ est analogue à celle du triphénylthane en partant du tétrachlorure de carbone.

*Action du benzène et du chlorure d'aluminium
sur le bromodiphénylthane.*

Le corps $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ a été préparé déjà par M. Marquardt (1). Ce chimiste, en faisant réagir le brome sec sur le diphénylthane, a obtenu, en même temps que du dibromodiphénylthane, une huile qui, abandonnée à elle-même, laissait déposer du bibenzyle, mais qui, traitée par la potasse alcoolique, fournissait du stilbène (2).

Comme aucune indication n'est donnée sur la température à laquelle on avait fait réagir le brome sur le bibenzyle, on a procédé par analogie, comme l'on fait MM. Friedel et Balsohn pour la préparation du bromodiphénylméthane.

On a chauffé au bain d'huile à 150° 1 molécule de bibenzyle et on a ajouté goutte à goutte 1 molécule de brome. Il se produisit un violent dégagement d'acide bromhydrique, et la masse se solidifia avant même que tout le brome eût été ajouté. Le produit, lavé à la soude, séché et cristallisé dans le benzène, donna des lamelles blanches qui, d'après leur point de fusion et d'après le dosage du brome, n'étaient autre chose que du diphényldibrométhane. Des eaux-mères, on a pu retirer du bibenzyle inaltéré et du stilbène.

Comme à 150° , même avec une quantité insuffisante de brome, on obtient toujours le dérivé dibromé, on a répété l'expérience à des températures moins élevées. A 100° on a obtenu, comme à 150° , un produit solide, à 50° , à la température ordinaire et à 0° , un produit liquide avec une portion solide plus ou moins importante.

Néanmoins, le liquide n'avait pas toujours la même composition.

(1) *Liebigs Annalen*, t. 151, p. 363.

(2) *Bull. Soc. chim.*, t. 33, p. 339.

Tantôt il se séparait beaucoup de bibenzyle et l'huile elle-même dégageait beaucoup de HBr à la distillation même dans le vide ; alors le produit distillé renfermait du bibenzyle et le résidu principalement du stilbène accompagné de paradibromobenzyle.

Tout le paradibromobenzyle se séparait dès le commencement ; l'huile donnait alors peu d'acide bromhydrique à la distillation ; on retrouvait encore du bibenzyle dans la partie distillée et le résidu était formé presque exclusivement de paradibromodibenzyle, et l'on ne réussissait pas à isoler de stilbène.

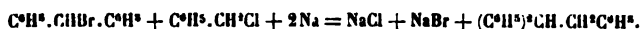
L'éclairage et peut-être aussi la durée de l'action du brome (le dégagement d'acide bromhydrique dure une journée entière à basse température) paraissent avoir une influence sur ces variations.

Le parahibromobenzyle, dont la formation ne paraît pas avoir été observée par M. Marquardt, a été caractérisé par son point de fusion et par le dosage du brome. Sa formation est d'accord avec la règle qui dit que, dans les combinaisons aromatiques à chaîne grasse, les éléments halogènes ont une tendance à se placer dans l'anneau benzénique à basse température.

On n'a pas pu trancher la question de savoir si le produit huileux renfermait ou non du bromo-diphénylméthane. Par l'action du benzène et du chlorure d'aluminium, on n'a obtenu aucun autre produit isolable que du bibenzyle.

*Action du sodium sur un mélange de bromodiphénylméthane
et de chlorure de benzyle.*

On devait prévoir, d'après l'équation



la formation de triphénylméthane $\alpha\alpha\beta$, comme dans la synthèse de M. Saint-Pierre.

42 grammes de diphénylbromométhane préparé par la méthode de MM. Friedel et Balsohn ont été dissous dans l'éther pur et sec ; additionnés de 25 grammes de chlorure de benzyle et de 15 grammes de sodium, dans un appareil avec réfrigérant à reflux. La réaction ne se produisit qu'après que l'éther eût été entièrement chassé par distillation ; mais elle devint alors si violente que le chlorure de benzyle entra en ébullition.

Dans une deuxième expérience, faite avec 150 grammes de phénylbromométhane, le chlorure de benzyle resta en ébullition pendant des heures, quoique l'on eût enlevé le vase du bain-marie dès que la réaction eût commencé.

Le produit a été repris par le benzène et, après distillation du benzène, le résidu soumis à la distillation fractionnée.

Des portions bouillant jusqu'à 380°, on a pu isoler : du diphénylméthane, du stilbène, du tétraphényléthylène et du tétraphényléthane. Par contre, on n'a pu trouver de dibenzyle, à la présence duquel on pouvait s'attendre plutôt qu'à celle du stilbène.

La fraction passant de 380 à 420° a été distillée encore plusieurs fois, et la portion bouillant vers 400° recueillie à part. C'est une huile épaisse, rougeâtre, fluorescente, qui ne s'est pas encore solidifiée et que l'on n'a pu faire cristalliser dans la ligroïne. Elle n'est donc probablement pas identique avec le triphényléthane obtenu par M. O. Saint-Pierre.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.)

N° 91. — Benzyliènes-diphényl-hydrazine et leurs dérivés, transformation de ces composés en dibenzyliène-diphényl-tétrazol ; par M. H. CAUSSE.

L'action de l'aldéhyde benzylique sur la phénylhydrazine, ressemble à celle de l'aldéhyde éthylique sur la même base ; elle présente des particularités qui tiennent de l'instabilité du composé initial et de sa transformation en un dérivé d'un groupement nouveau que nous avons appelé tétrazol.

Quel que soit, en effet, le procédé employé, on obtient une substance fusible à 154-155°, tandis que l'analyse accuse le plus souvent des pourcentages en carbone et azote notablement différents, qui ne peuvent être comptés pour des erreurs expérimentales.

Ces faits ont trouvé une explication dans l'observation des phénomènes accompagnant l'action de la chaleur, du temps, ou des dissolvants.

Depuis le début de nos recherches sur ce sujet, nous avons remarqué que le dérivé benzylique, de diverses provenances, abandonnait de l'hydrure de benzoyle. Il se laissait alors séparer en deux portions, l'une soluble dans l'alcool, l'autre presque insoluble dans ce véhicule, ou tout au moins d'une solubilité incomparablement plus pénible ; en outre la proportion de cette dernière augmentait avec le temps, sans toutefois gagner la totalité de la masse.

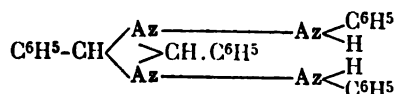
Prenant le point de fusion de tous ces dérivés, nous observions aussi une émission de vapeurs, commençant à des températures variables, selon la nature du composé, 110°, 120°, 130°, et se terminant à 150°.

Le rapprochement de ces faits nous a permis de conclure, que

sous l'action de la chaleur, aussi bien que du temps, tous les dérivés étaient scindés en deux substances, dont l'une était fixe et unique, fusible à 154°.

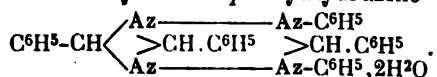
Ainsi se trouvait éclaircie l'anomalie existant entre la similitude du point de fusion et la composition centésimale, aussi bien que les données, parfois singulières, tirées de la détermination cryoscopique.

Le pivot des composés que nous décrivons plus loin est le dibenzylidène diphénylhydrazine qui, d'ailleurs, n'existe pas à l'état de liberté. Il aurait pour formule :



et contiendrait deux atomes d'hydrogène susceptibles d'être remplacés par divers radicaux pour engendrer des produits de substitution. Lorsqu'on tente de le dégager de ces combinaisons, il perd deux atomes d'hydrogène et donne constamment le dibenzylidène-diphényl-tétrazol. Telle est la raison pour laquelle la préparation de semblables composés ne peut être réalisée par les méthodes ordinaires; ce n'est que directement, de premier jet, et en choisissant des milieux appropriés qu'il est possible de les obtenir; une fois isolés, ils abandonnent le radical substitué, sans fixation d'hydrogène, pour donner le composé tétrazolique; il s'ensuit que le retour au produit primitif n'est plus réalisable, et de fait, nous n'avons pu l'obtenir.

Tribenzylidène-diphénylhydrazine



Il prend naissance dans l'action de l'aldéhyde benzylique sur la phénylhydrazine, lorsqu'elle a lieu en solution aqueuse, ou très faiblement alcoolique; les deux procédés suivants, et surtout le second, donnent un produit pur et uniquement constitué par le dérivé tribenzylidénique.

Premier procédé. — On sature d'hydrure de benzoyle un litre d'alcool à 40 0/0 et on ajoute ensuite peu à peu 150 à 200 centimètres cubes du réactif hyposulfite décrit dans un mémoire antérieur (1). Il se forme un précipité blanc floconneux, composé d'aiguilles mi-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1897.

croscopiques; lorsqu'il est réuni au fond du vase, on décante l'eau-mère, on la remplace par l'eau distillée, à deux reprises différentes, puis on jette le précipité sur un filtre, on le dessèche d'abord sur le plâtre, ensuite dans l'acide sulfureux sec.

Deuxième procédé. — Le tribenzylidène est ici obtenu par l'action de l'hydruire de benzoyle sur le tartrate d'oxyde d'antimoine et de phénylhydrazine; afin d'éviter les réactions secondaires, et la présence d'un dérivé antimonié, nous avons préparé un sel neutre, obtenu en modifiant la méthode décrite dans un mémoire précédent (1); celui-ci, en effet, donne du tribenzylidène pur, tandis que l'eau-mère d'où il s'est déposé conduit à un produit substitué.

Dans deux litres d'eau distillée, on dissout 100 grammes d'acide tartrique, on sature par la phénylhydrazine et on porte le tout à l'ébullition; à ce moment on introduit, par petites portions, jusqu'à refus, de l'oxyde d'antimoine récent, obtenu par voie humide et séché à l'air. La liqueur jaune filtrée, bouillante, abandonne, par refroidissement, de gros cristaux de tartrate d'antimonyle et de phénylhydrazine.

Le sel étant préparé, on en dissout 50 grammes dans deux litres, d'eau distillée, on passe au noir et on ajoute, jusqu'à cessation de précipité, une solution d'hydruire de benzoyle préparée en saturant de cette essence de l'alcool à 40 0/0. Il se forme, comme dans le cas précédent, un précipité blanc floconneux, qui devient cristallin lorsqu'il est réuni; l'eau-mère est décantée et le dépôt est lavé à l'eau distillée, séparé par le filtre et desséché à l'abri de la lumière.

Préparé par l'une ou l'autre méthode, le tribenzylidène est en aiguilles incolores, microscopiques, fusibles à la température de 154°, mais se décomposant dès 120° et donnant à l'analyse des nombres en accord avec la formule ci-dessus :

	Trouvé.			Calculé pour
				$C^{22}H^{18}Az^4.2H^2O.$
C.....	76.7	76.6	76.6	76.7
Az.....	10.9	11.0		10.8

Il est insoluble dans l'eau, la benzine et le chloroforme, peu soluble dans l'alcool à froid; à chaud ces dissolvants le décomposent; le côté le plus intéressant de son histoire est sa transformation en benzylidène-diphényl-tétrazol, transformation que l'on réalise le mieux par l'un ou l'autre des procédés que nous indiquons.

Le tribenzylidène pulvérisé est répandu sur une assiette et porté à l'étuve chauffée à 40°, de temps à autre, on renouvelle les sur-

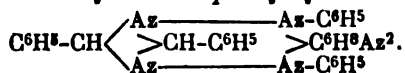
(1) *Bull. Soc. chim.*, 1896.

faces en remuant la masse; après quatre jours, et lorsque l'odeur d'aldéhyde a complètement disparu, on procède à la séparation de la partie non modifiée.

A cet effet, le poids de la matière étant d'environ 20 grammes, on introduit dans un ballon 200 centimètres cubes d'alcool, on chauffe sur un bain-marie à l'ébullition et on y projette la substance; l'ébullition est maintenue quelques minutes, puis l'alcool est filtré. Ce traitement donne un résidu et une liqueur. Celle-ci contient, outre la partie non modifiée, une faible quantité du dérivé tétrazolique qu'il est possible d'isoler par cristallisation fractionnée. Le résidu constitué par la portion transformée est dissous dans l'alcool bouillant; par refroidissement, on obtient une brillante cristallisation composée d'aiguilles incolores représentant le dibenzylidène-diphényl-tétrazol.

La même transformation s'effectue plus rapidement en additionnant l'alcool qui doit servir à la purification, d'environ 5 0/0 d'anhydride acétique ou benzoïque; on le sature de dibenzylidène, on fait bouillir quelques minutes; l'alcool filtré bouillant abandonne, par le refroidissement, le dérivé tétrazolique.

Dibenzylidène-triphénylhydrazine



Dans 150 centimètres cubes d'alcool, on dissout 20 grammes de phénylhydrazine et une égale quantité d'anhydride acétique, la température s'élève, on refroidit dans un courant d'eau, puis on verse une solution de 20 grammes d'aldéhyde benzylique dans 100 centimètres cubes d'alcool; en quelques instants le tout est pris en une masse cristalline qui est jetée sur un entonnoir, essorée, lavée avec un filet d'alcool et desséchée dans un courant d'air sec.

Le dibenzylidène-triphénylhydrazine est en aiguilles microscopiques, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool froid.

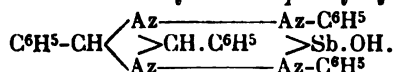
Il fond à 154-155° et se décompose dès 110°, il donne à l'analyse des nombres se rapportant à la formule précédente :

	Trouvé.			Calculé pour $\text{C}^{22}\text{H}^{20}\text{Az}^2$.
C.....	77.0	69.9		77.1
Az.....	16.4	16.5	16.4	16.8

Comme le tribenzylidène, il est facilement transformé en dibenzy-

lidène-diphényl-tétrazol. Lorsqu'il est abandonné à lui-même, il perd lentement de la phénylhydrazine; le plus souvent une faible partie reste non altérée; le départ est rapide et total si on expose le dérivé à l'action de la chaleur, ou si on le traite par l'alcool bouillant à deux reprises différentes; celui-ci abandonne alors des aiguilles incolores dont la composition et les propriétés répondent à celles du composé tétrazolique.

Antimonite de dibenzylidène-diphénylhydrazine



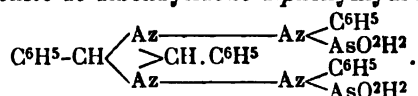
Il s'obtient par l'action de l'aldéhyde benzylique sur l'eau-mère, d'où s'est déposé le tartrate double. Elle contient un excès d'acide antimoneux, qui s'unit au dibenzylidène pour former l'antimonite ci-dessus.

L'eau-mère de la préparation du tartrate est décolorée au noir et additionnée d'alcool à 40 0/0, chargé d'hydrure de benzoyle jusqu'à saturation. On obtient un volumineux précipité blanc qui se réunit, après quelques jours de repos, en un dépôt cristallin et blanc. On décante l'eau-mère, on lave le précipité, on le sépare et on le sèche comme il a été dit plus haut.

L'antimonite est en aiguilles incolores, peu sensibles à l'action de l'air lorsqu'il est à l'abri de la lumière. Exposé à celle-ci, le côté qui lui fait face se colore en rouge, et aussitôt on perçoit l'odeur d'amandes amères. Sous l'influence de la chaleur, il abandonne de l'hydrure de benzoyle et charbonne. Tous les dissolvants ont une action identique; traité par l'acide chlorhydrique, il cède l'oxyde d'antimoine, il reste un résidu cristallin qui n'est autre que le dérivé tétrazolique; si à l'acide chlorhydrique; on substitue l'alcool concentré, l'oxyde se dépose et l'alcool abandonne des aiguilles fusibles à 154°.

Comme les composés précédents, il est facilement transformé en dibenzylidène-diphényl-tétrazol. Il suffit de traiter par l'ébullition, que l'on maintient quelques minutes, l'oxyde se sépare et de l'alcool filtré bouillant se dépose le composé tétrazolique. A l'analyse, il a donné les nombres suivants se rapportant à la formule ci-dessus.

	Trouvé.		Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{Az}_4\text{OSb.}$
C.....	59.0		58.9
Sb.....	23.1	23.3	23.0

Arsénite de dibenzylidène-diphénylhydrazine

L'arsénite se prépare comme l'antimonite, par l'action de l'aldéhyde benzylique sur le tartrate d'oxyde d'arsenic et de phénylhydrazine; nous donnerons la préparation de cette combinaison, qui eût mieux trouvé sa place dans le mémoire où sont décrits le tartrate de phénylhydrazine et ses dérivés, ladite préparation est d'ailleurs calquée sur la précédente et n'en diffère que par le volume d'eau employé, la combinaison arsenicale étant moins soluble que le composé antimonieux.

: On dissout 100 grammes d'acide tartrique dans 4 litres d'eau, on neutralise par la phénylhydrazine et on porte à l'ébullition; on incorpore ensuite l'acide arsénieux par petites portions, en ayant bien soin de mettre les mains à l'abri des vapeurs; quand on a introduit 50 grammes d'acide arsénieux, on concentre à 2 litres et on filtre bouillant; il reste un résidu composé de tartrate d'oxyde d'arsenic; la liqueur filtrée, passée au noir, est additionnée de la solution d'aldéhyde benzylique jusqu'à cessation de précipité. Le dépôt blanc jaunâtre se réunit en quelques heures. On le lave, on le filtre et on le sèche.

Les propriétés de l'arsénite sont les mêmes que celles de l'antimonite, cependant il paraît beaucoup plus stable, sans doute en raison de sa constitution et de la présence de deux groupes AsO^2H^2 . Traité par l'alcool bouillant, il est dédoublé en acide arsénieux qui se dépose et dibenzylidène-diphényl-tétrazol.

A l'analyse, il donne pour l'arsenic des quantités de ce métal-loïde correspondant à la formule adoptée.

		Trouvé.			Calculé pour $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{O}^4\text{As}^2$.
As	par le sulfure.....	25.0	24.9		24.6
	par voie volumétrique..	24.4	24.5	24.4	

N° 92. — Sur l'essence de bois de cèdre; par M. L. ROUSSET.

L'essence de cèdre retirée du bois de cèdre de Virginie a été étudiée par Walter (*Ann. de Ph. et de Ch.*, 3^e série, t. 1, p. 498; t. 8, p. 354). En soumettant cette essence à la distillation fractionnée, à la pression ordinaire, ce savant en a retiré deux principes : 1° le cédrène, auquel il donne la formule $\text{C}^{64}\text{H}^{52}$ ($\text{C} \equiv 6$) et bouillant, après purification à l'aide du potassium, à 237°; 2° un

corps solide, fusible à 74° , qui serait analogue au camphre, et de formule $C^{64}H^{56}O^2$ ($C=6$, $O=8$). Son point d'ébullition est à 282° . J'ai repris cette étude dans le but d'examiner le cédrène et de fixer la fonction chimique du composé solide désigné sous le nom de camphre de cèdre ou cédrone. L'essence de cèdre, absolument exempte de falsifications, m'a été fournie par M. Marquise, fabricant de crayons à Saint-Paul-en-Jarez (Loire). Si l'on soumet cette essence à des rectifications dans le vide, on observe que les $4/5$ de l'essence sont constitués par un hydrocarbure bouillant à $125-130^{\circ}$ sous 9 mill., et que le produit solide distille de 149° à 155° sous 8 mill. La portion intermédiaire est très peu importante.

Cédrène. — L'hydrocarbure, après distillation sur le sodium, constitue un liquide légèrement visqueux, incolore, bouillant à $131-132^{\circ}$ sous 10 mill. et répondant à la formule $C^{15}H^{24}$. Trouvé : C 0/0 88,66, H 0/0 12,11 ; calculé : C 0/0 88,24, H 0/0 11,76.

Le cédrène est donc un sesquiterpène ; il est actif sur la lumière polarisée : $\alpha_D = -47^{\circ},54'$.

Pour fixer le degré de saturation de ce composé nous avons fait agir sur lui le brome et les acides chlorhydrique et bromhydrique. On observe au début une fixation du brome ou de l'hydracide, mais bientôt le composé obtenu, abandonné à lui-même, émet des vapeurs d'hydracide, et par distillation dans le vide on n'obtient que du cédrène. En saturant directement le cédrène par le gaz chlorhydrique sec et en dosant immédiatement le chlore dans le composé obtenu, on trouve : Cl 0/0 = 8,55, tandis que le composé $C^{15}H^{24}HCl$ exige 14,9 0/0 de chlore. Il m'a donc été impossible de déterminer le nombre de doubles liaisons qui entrent dans la molécule de cédrène.

Si l'on oxyde le cédrène par l'acide chromique en solution acétique, on obtient un composé de nature cétonique répondant à la formule $C^{15}H^{24}O$, que nous désignerons sous le nom de cédrone. Pour cela on dissout 65 gr. de cédrène dans l'acide acétique cristallisable, à la température de $40-50^{\circ}$. On ajoute ensuite par petites portions une solution contenant 90 gr. d'anhydride chromique dissous dans peu d'eau et de l'acide acétique cristallisable, de façon à obtenir 300 c. c. de liquide environ. Le mélange s'échauffe et l'on termine l'oxydation à la température du bain-marie. La liqueur obtenue est soumise à un entraînement à la vapeur d'eau afin d'éliminer l'acide acétique ; il passe en même temps du sesquiterpène. Le contenu du ballon est agité avec de l'éther ; la solution éthérée est lavée au carbonate de soude, puis, après distillation de l'éther, on rectifie dans le vide.

L'acétone distille à 147-151° sous 7^{mm},5 et donne à l'analyse les résultats suivants : Trouvé : C 0/0 81,97, H 0/0 10,74 ; calculé pour C¹³H²⁴O : C 0/0 81,82, H 0/0 10,91. La cédrone constitue un liquide peu coloré qui ne se combine pas au bisulfite de sodium, mais qui, par l'hypobromite de sodium et l'iodure de potassium, donne de l'iodoforme. Elle doit donc contenir le groupement -CO-CH³.

Sa nature cétonique a été mise en évidence à l'aide de l'hydroxylamine. Elle fournit une oxime, bouillant à 175-180° sous 8 mill., qui, traitée par l'anhydride acétique, donne un acétate d'oxime distillant à 185-190° sous 9 mill. et dont l'analyse conduit aux résultats ci-dessous. Trouvé : C 0/0 74,24 74,38, H 0/0 9,84 9,78 ; calculé pour C¹⁷H²⁷O²Az : C 0/0 73,65 ; H 0/0 9,75. L'excès de carbone s'explique par la difficulté que l'on éprouve à distiller ce corps sans surchauffe et par conséquent sans décomposition.

Cette acétone a été ensuite hydrogénée en solution étherée par le sodium. On obtient ainsi un alcool bouillant à 148-151° sous 7 mill. et que je désignerai sous le nom d'*isocédrol*. Il constitue un liquide incolore, très visqueux, qu'on n'a pu faire cristalliser et répondant à la formule C¹³H²⁶O. Trouvé : C 0/0 81,44, H 0/0 11,69 ; calculé pour C¹³H²⁶O : C 0/0 81,09 ; H 0/0 11,71.

Cet alcool, en solution benzénique et à la température du bain-marie, fournit, lorsqu'on le traite par le chlorure de benzoyle, un éther benzoïque qui constitue un liquide très visqueux, bouillant à 221-223° sous 6 mill. et répondant à la formule C¹³H²⁵OCO.C⁶H⁵. Trouvé : C 0/0 80,45, H 0/0 9,47 ; calculé pour C²²H³⁰O² : C 0/0 80,98, H 0/0 9,20.

Si l'on oxyde le cédrène par des mélanges chromosulfuriques dégageant plus d'oxygène que dans l'oxydation précédente qui dégage O⁴, on n'arrive à isoler qu'un acide très visqueux, bouillant entre 220 et 230° sous 9 mill. et qui répond à la formule C¹²H¹⁸O³. Trouvé : C 0/0 68,32, 68,76, H 0/0 8,91, 9,05 ; calculé pour C¹²H¹⁸O³ : C 0/0 68,57, H 0/0 8,57.

Le sel d'argent de cet acide, obtenu par double décomposition entre son sel de calcium et le nitrate d'argent, constitue un précipité blanc floconneux qui, après lavage et dessiccation dans le vide, fournit les résultats ci-dessous lorsqu'on le soumet à l'analyse. Trouvé : Ag 0/0 35,06 ; calculé pour C¹²H¹⁷O³Ag : 34,04.

Cet acide se forme surtout lorsqu'on oxyde le cédrène par le mélange chromosulfurique dégageant O⁸ par molécule. En outre, on observe qu'il se forme de la diméthylcétone. Lorsqu'on oxyde le cédrène par l'acide nitrique, on n'obtient que des acides résineux qui se décomposent à la distillation dans le vide. L'oxydation

par le permanganate en solution alcaline ne fournit pas de meilleurs résultats. Le cédrène ne s'hydrate pas par l'action de l'acide sulfurique et de l'acide acétique cristallisable. Lorsqu'on le soumet à la pyrogénéation, on obtient du benzène, du toluène, du naphthalène, de l'anthracène et d'autres hydrocarbures qu'on n'a pu caractériser.

Etude du principe solide. — Le composé solide, isolé de l'essence de bois de cèdre et que Walter regarde comme un produit analogue au camphre, n'est pas un composé cétonique, c'est un alcool que nous désignerons sous le nom de *cédro**l*. Par des cristallisations répétées dans l'alcool méthylique, on a obtenu ce corps sous forme de belles aiguilles blanches fusibles à 84° et non à 74°, comme l'indique Walter. C'est un composé actif à la lumière polarisée. L'analyse et la détermination du poids moléculaire par la méthode cryoscopique lui assignent la formule $C^{15}H^{26}O$. Trouvé : C 0/0 80,81, 80,54, 80,76, H 0/0 11,89, 11,82, 11,81; calculé pour $C^{15}H^{26}O$: C 0/0 81,08, H 0/0 11,71.

Poids moléculaire. Trouvé : 228; calculé pour $C^{15}H^{26}O$: 222.

Lorsqu'on traite le cédro

l par l'anhydride acétique en tube scellé à 100°, on le transforme en éther acétique et en hydrocarbure de formule $C^{15}H^{24}$.

L'éther acétique constitue un liquide incolore, visqueux, bouillant à 157-160° sous 8 mill. et qui, à l'analyse, donne les résultats suivants. Trouvé : C 0/0 77,07, H 0/0 10,80; calculé pour $C^{17}H^{28}O^2$: C 0/0 77,27, H 0/0 10,61.

Cet alcool ne s'éthérifie pas lorsqu'on le traite par le chlorure de benzoyle en solution benzénique. Il subit une déshydratation complète et se transforme en un hydrocarbure $C^{15}H^{24}$. Cette expérience et ses constantes physiques différencient complètement cet alcool de celui obtenu par hydrogénation de la cédrone. Si l'on soumet le cédro

l à l'oxydation par l'acide chromique en solution acétique — mélange chromique dégageant $O_{2+1/2}$ — on transforme cet alcool en un composé liquide bouillant de 115° à 117° sous 6^{mm},5 et qui est encore un sesquiterpène. Trouvé : C 0/0 87,82, H 0/0 11,85; calculé pour $C^{15}H^{24}$: C 0/0 88,24, H 0/0 11,76.

La facile déshydratation du cédro

l et le fait que l'oxydation de ce corps ne conduit ni à une aldéhyde ni à une cétone de même condensation en carbone semblent prouver que ce composé est un alcool tertiaire. De ce qui précède, il résulte que l'essence de bois de cèdre est constituée : 1° par un sesquiterpène, le cédrène $C^{15}H^{24}$, donnant à l'oxydation une acétone de même condensation en carbone $C^{15}H^{24}O$ que nous désignons sous le nom de *cédro**n*; 2° par

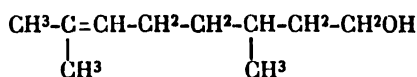
un alcool, le *cédrol*, fusible à 84° et qui présente les caractères d'un alcool tertiaire.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Barbier, à la Faculté des sciences de Lyon.)

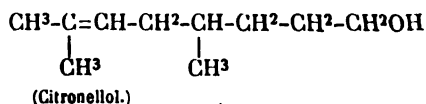
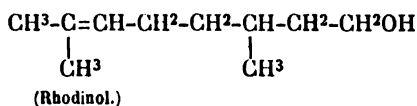
N° 93. — Recherches sur l'essence de géranium;
par M. Eugène CHARABOT.

L'existence d'un alcool $C^{10}H^{20}O$ au nombre des constituants de l'essence de rose a été longtemps controversée; mais, les divers auteurs qui se sont occupés de la question admettent aujourd'hui la présence de ce corps dans les essences de pélargonium et de rose.

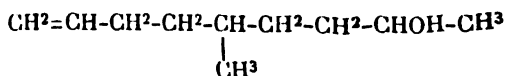
MM. Tiemann et Schmidt considèrent cet alcool, appelé rhodinol par MM. Barbier et Bouveault, réuniol par M. Hesse, comme identique avec le citronellol, mais existant dans l'essence de rose sous la modification gauche, et dans l'essence de géranium à l'état de mélange des deux isomères droit et gauche, ce dernier en quantité prédominante. Les deux savants allemands ont été conduits à lui attribuer la constitution suivante :



MM. Barbier et Bouveault voient, au contraire, une différence chimique entre le rhodinol et le citronellol et assignent à ces deux corps les formules :



Enfin, M. Naschold pense se trouver en présence d'un alcool secondaire ou tertiaire et s'arrête provisoirement à la constitution :



Quoi qu'il en soit, ce corps qui, avant même d'avoir été isolé à l'état de pureté, était considéré comme la base du parfum des essences de rose et de géranium, ne jouit pas de propriétés orga-

noleptiques suffisamment appréciables pour que cette affirmation se trouve justifiée.

MM. J. Dupont et J. Guerlain (*C. R.*, t. 123, p. 700) ont montré que l'essence de rose de France renferme un éther jouant sans doute un rôle considérable au point de vue du parfum.

Des recherches effectuées dans une autre voie (E. Charabot et G. Chiris, *C. R.*, t. 123, p. 752) ont donné des résultats à l'appui du fait annoncé par MM. Dupont et Guerlain.

La présence simultanée des deux alcools : géraniol et citronellol dans les diverses essences de géranium rend probable celle d'un ou de plusieurs éthers du citronellol à côté de ceux du géraniol.

Je me suis proposé de rechercher si ces essences renferment des éthers actifs sur la lumière polarisée.

A cet effet, j'ai soumis pendant une heure à l'ébullition au réfrigérant à reflux un grand nombre d'échantillons d'origine absolument certaine avec un léger excès de potasse alcoolique demi-normale.

Le produit ainsi traité a été totalement entraîné au moyen d'un courant de vapeur d'eau.

J'ai constaté, dans tous les cas, un abaissement très sensible du pouvoir lévogyre, abaissement provenant de la saponification d'un éther imprimant au plan de polarisation de la lumière une forte déviation vers la gauche.

Je dois ajouter que les parties les moins volatiles de l'essence saponifiée ont l'odeur désagréable du produit qui passe entre 200 et 210°, lorsqu'on soumet l'essence de géranium à la distillation fractionnée.

Je relate ci-dessous les observations que j'ai faites sur diverses essences de pélargonium préalablement soumises à l'analyse.

1. *Essence de géranium récoltée en 1896 dans le département de Constantine.*

Éther calculé en tiglate de géranyle.....	27.64 %
Alcool libre calculé en $C^{10}H^{17}OH$	46.31
Alcool total.....	64.35
Poids spécifique à 15°.....	0,897
Pouvoir rotatoire ($l = 100^{mm}$).....	-11°30'

Après saponification, le pouvoir rotatoire n'était plus que de -7°. L'abaissement est donc de 4°30'.

J'ai soumis une nouvelle quantité du produit primitif à la distillation au moyen de la vapeur d'eau jusqu'au moment où les deux tiers de l'essence ont été entraînés.

Ce produit était doué d'un parfum plus suave et d'un pouvoir lévogyre notablement plus élevé que l'essence employée, malgré la saponification partielle qui s'opère pendant l'entraînement à la vapeur et que démontre la réaction manifestement acide de l'eau qui distille :

Éther calculé en tiglato de géranyle.....	27.55 %
Pouvoir rotatoire ($l=100^{\text{mm}}$).....	—13°44'

La partie restant dans le ballon a une odeur commune. Soumise à l'analyse, elle a donné les résultats suivants :

Éther calculé en tiglato de géranyle.....	26.53 %
Pouvoir rotatoire.....	— 7°30'

Ce pouvoir rotatoire est voisin de celui de l'essence après saponification.

II. Essence de géranium récoltée en 1896 près d'Alger.

Éther calculé en tiglato de géranyle.....	23.02 %
Alcool libre calculé en $\text{C}^{10}\text{H}^{17}\text{OH}$	42.9
Alcool total.....	59.88
Poids spécifique à 15°.....	0.896
Pouvoir rotatoire ($l=100^{\text{mm}}$).....	—10°36'
Pouvoir rotatoire après saponification.....	— 5°36'

J'ai entraîné au moyen de la vapeur d'eau les deux cinquièmes environ de cette essence non saponifiée, et séparé les deux produits suivants :

1° Liquide entraîné.

Éther en tiglato de géranyle.....	25.1 %
Pouvoir rotatoire.....	—14°10'

Ce produit a été saponifié au moyen de la potasse alcoolique, son pouvoir rotatoire s'est trouvé réduit à —4°40', ce qui indique une forte teneur en éther lévogyre.

2° Partie non entraînée.

Éther en tiglato de géranyle.....	26.8 %
Pouvoir rotatoire.....	— 6°56'
Pouvoir rotatoire après saponification.....	— 6°12'

L'abaissement que la saponification fait subir au pouvoir rotatoire de cette fraction n'atteint donc que 0°44'. Il en résulte que la presque totalité de l'éther lévogyre se trouve dans la partie la plus volatile.

Pour constater la généralité des faits relatés dans ce mémoire,

j'ai étendu mes observations à un certain nombre de produits. Je résume dans le tableau suivant les résultats de ces observations :

O.d.i.ne de l'essence.	Teneur en tiglate de géranyle.	Alcool libre calculé en $C^{10}H^{18}O$.	Alcool total.	Poids spécifique à 15°.	Pouvoir rotatoire $l=100mm$	Pouvoir rotatoire après saponifi- cation.	Abaisse- ment du pouvoir rotatoire.
1. Algérie 1893.....	25.31%	46.22%	62.74%	0,896	— 9° 50'	— 5° 46'	4° 4'
2. Algérie 1895.....	22.11	50.80	65.23	0,899	— 9° 20'	— 4° 21'	4° 56'
3. Algérie 1896.....	23.32	60.30	73.32	0,898	— 9° 48'	— 5° 46'	4° 2'
4. Algérie 1896.....	25.65	41.80	58.55	0,895	— 10° 4'	— 5°	5° 4'
5. Algérie 1906.....	24.86	55.41	71.62	0,894	— 9° 10'	— 5° 8'	4° 2'
6. Géranium Bourbon..	32.16	46.12	67.11	0,8915	— 9° 20'	— 7° 40'	1° 40'

Nous remarquons que l'essence de géranium Bourbon subit, par saponification, un abaissement de pouvoir rotatoire moindre que l'essence d'Algérie.

J'ai opéré également sur deux échantillons d'essence de palmarosa :

I.

Éther calculé en acétate de géranylo.....	13.5 %
Alcool libre calculé en $C^{10}H^{18}O$	76.7
Alcool total.....	87.3
Poids spécifique à 15°.....	0,890
Pouvoir rotatoire ($l=100mm$).....	+ 0° 24'
Pouvoir rotatoire après saponification.....	+ 0° 28'

II.

Éther.....	10.84 %
Alcool libre.....	79.8
Alcool total.....	88.3
Poids spécifique.....	0,887
Pouvoir rotatoire.....	+ 0° 10'
Pouvoir rotatoire après saponification.....	+ 0° 16'

c'est-à-dire sensiblement le même avant et après saponification.

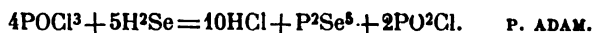
Par conséquent, l'éther lévogyre, annoncé au nombre des constituants des essences de pélargonium, n'est pas contenu dans l'essence de palmarosa.

(Travail fait au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Action des hydrogènes sulfuré et sélénié sur le chlorure de phosphoryle; A. BESSON (*C. R.*, t. 124, p. 151; 18.1.97). — Si l'on dissout à 0° H²S sec dans POCl³ et qu'on abandonne le mélange en vase clos, on observe que peu à peu le liq. devient laiteux; puis il se dépose un ppté amorphe, volumineux, et le liq. surnageant est devenu limpide. Il reste encore, à ce moment, un grand excès de H²S en dissolution. Si on prolonge l'exp., il se dépose, sur les parois du vase, de petites aig. crist. qui croissent très lentement; au bout de six mois, 1 kg. de POCl³ en avait fourni environ 1 gr., et le liq. renfermait encore H²S dissous; il y avait en outre de l'HCl. Le ppté amorphe et les aig. crist. présentent la même composition P²O³S³. L'oxysulfure P²O³S³ se forme en vertu de l'équation : $2\text{POCl}^3 + 3\text{H}^2\text{S} = 6\text{HCl} + \text{P}^2\text{O}^3\text{S}^3$; il peut être considéré comme dérivant de P²O⁵ par substitution de S³ à O³. L'oxysulfure amorphe, dont les conditions de formation paraissent quelque peu obscures (l'air semble y jouer un certain rôle) passe à l'état crist., quand on en chauffe une petite quantité avec un grand excès de POCl³, en vase clos vers 150°; le liq., limpide à chaud, le laisse déposer crist. par refroidissement. L'oxysulfure amorphe est une poudre blanche légèrement jaunâtre; crist., il constitue un feutrage de petites aig. crist. Chauffé rapidement, F. 300° sans présenter de décomposition apparente, il se décompose cependant sous l'action de la chaleur, car, chauffé dans le vide, il donne déjà vers 150° un sublimé de P²S⁵; la décomposition ne devient totale qu'au bout de plusieurs heures à 200°, dans le vide, et se fait suivant l'équation $5\text{P}^2\text{O}^3\text{S}^3 = 3\text{P}^2\text{S}^5 + 2\text{P}^2\text{O}^5$. Lentement décomposable par l'eau, il répand à l'air l'odeur de H²S. Il est combustible dans l'air et O; AzO³H fumant, légèrement chauffé, l'attaque avec violence. L'oxysulfure P²O³S³ n'est pas le seul produit de l'action de H²S sur POCl³; si l'on opère à 100° en vase clos sur une dissolution de H²S dans POCl³, ou mieux, en vue d'obtenir plus de produit, avec un matras en verre épais renfermant POCl³ et un tube central rempli de H²S² qui, par sa décomposition à chaud fournira H²S, on constate dans les premiers temps de chauffe la formation d'un corps solide blanchâtre qui

disparaît ensuite, et au bout d'une huitaine de jours à 100°, le liq. est redevenu parfaitement limpide; à l'ouverture, on vérifie que tout H²S a disparu et a été remplacé par HCl. On chasse POCl³ en excès par la chaleur, puis, en distillant sous H. réduite, on recueille un liq. qui, purifié par une nouvelle distillation, constitue un oxychlorosulfure de phosphore P²O²SCl⁴; il s'est formé en vertu de l'équation : $2\text{POCl}^3 + \text{H}^2\text{S} = \text{P}^2\text{O}^2\text{SCl}^4 + 2\text{HCl}$. L'oxysulfure P²O²SCl⁴ est un liq. incolore qui distille à 104° sous H. 1 cm., à 119° sous 3 cm.; il ne se solidifie pas à - 30°. Doué d'une odeur particulière, il se décompose lentement au contact de l'eau. Après départ de l'oxychlorure P²O²SCl⁴, il reste dans la cornue un produit vitrifié renfermant Cl (13,33 0/0), du S (6,68 0/0), P (34,46 0/0) et O, mais sa composition ne correspond pas à celle d'un produit défini; déliquescent à l'air, il produit, au contact de l'eau, le même bruit que P²O⁵. Chauffé, dans le vide vers 300-350°, il donne d'abord un sublimé jaune de P²S³ suivi de crist. incolores, brillants, constitués par P²O⁵. Quand, enfin, toute sublimation à 350° dans le vide cesse, il reste une masse vitreuse renfermant encore Cl, S, P, et le verre est fortement corrodé. SeH² sec, sans action sensible sur POCl³ à froid, réagit lentement à 100°; mais, même après huit jours de chauffe, la réaction est seulement partielle. On constate la formation d'HCl, en même temps qu'un enduit noir brun recouvre les parois du tube; c'est du pentaséléniure de phosphore. Le liq. qui le baigne, formé de POCl³ en excès, laisse comme résidu à 100°, dans le vide, un liquide oléagineux; c'est du chlorure de métaphosphoryle PO²Cl qui se décompose au contact de l'eau en HCl et acide métaphosphorique. La réaction totale de H²Se sur POCl³ peut se formuler de la façon suivante :



P. ADAM.

Sur les chlorures d'argent ammoniacaux; R. JARRY (*C. R.*, t. 124, p. 288; 8.2.97). — Les dissolutions de AgCl dans l'eau ammoniacale possèdent à 0° les mêmes tensions de dissociation (263^{mm} pour AgCl.3AzH³ et 12^{mm} pour AgCl.1.3AzH³, déduction faite, bien entendu, de la tension de la vapeur d'eau) que les composés de même formule examinés dans le vide sec par Isambert. Réciproquement, l'étude de la solubilité d'AgCl dans AzH³, montre que ces mêmes combinaisons existent en solution.

La dissociation des chlorures ammoniacaux se produit donc de la même manière dans un espace occupé par l'eau que dans le vide.

P. ADAM.

Sur un homologue de l'urée ; ŒCHSNER DE CONINCK (*C. R.*, t. 114, p. 200 ; 25.1.97). — Ce composé $C^4H^{10}Az^2O$ a été rencontré dans les urines d'un alcoolique. On l'a isolé de la manière suivante.

L'urine a été évaporée à consistance sirupeuse ; la liq. épaisse a été additionnée d'un grand excès d'alcool à 98°. Après filtration, l'alcool est distillé ; le résidu est acidifié par HCl , puis épuisé par l'éther. La liq. restante, neutralisée par AzH^3 , est précipitée par le sous-acétate de plomb. On filtre, on traite par H^2S , on filtre encore. Le liquide filtré est évaporé à consistance sirupeuse ; on laisse reposer, et on épuise par l'alcool absolu. Le résidu final était en crist. jaunâtres. Mais, par le noir animal, on les obtient parfaitement blancs. Séchés dans le vide, ils fondent à 270° en se décomposant légèrement. Ils sont solubles dans l'eau chaude, à peu près insolubles dans l'eau froide ; complètement insolubles dans l'alcool absolu, un peu solubles dans l'alcool étendu. Ce corps est décomposé par des dissolutions concentrées et chaudes d'hypochlorites de sodium et de potassium alcalins, avec mise en liberté d' Az . Il se combine aux hydracides et aux oxydes métalliques, notamment à l'oxyde de mercure.

P. ADAM.

Sur quelques réactions colorées ; E. PINERUNA (*C. R.*, t. 124, p. 291 ; 8.2.97). — Ces colorations sont obtenues avec l'acide β -naphtol sulfurique, préparé en dissolvant 0^r,02 de β -naphtol dans 1 cc. SO^4H^2 , $D=1,83$; on ajoute 10 à 15 gouttes de ce réactif à 0^r,05 environ du corps à caractériser ; si ce dernier est en solution, on évapore doucement à siccité. L'acide tartrique donne d'abord une coloration *bleue* qui, si l'on continue à chauffer graduellement, passe à une teinte d'un *vert* très prononcé ; si, à la matière refroidie, on ajoute alors quinze à vingt fois son volume d'eau, on obtient une couleur *jaune-rouge* persistante. L'acide citrique donne une coloration *bleue* intense qui ne passe pas au vert par une application prolongée de la chaleur ; l'addition de quinze à vingt fois son volume d'eau, à la matière refroidie, détruit la coloration et donne une solution *incolor*e ou très légèrement *jaunâtre* ; une petite quantité d'acide tartrique mélangée à l'acide citrique suffit pour faire apparaître la coloration *verte* que l'acide citrique pur ne produit jamais ; 10/100 à 12/100 d'acide tartrique produisent alors une teinte *bleu-vert* sombre. L'acide malique pur donne tout d'abord une coloration *vert-jaune*, qui devient *jaune vif* en prolongeant l'action de la chaleur. L'addition d'eau fait passer la couleur à l'*orangé vif*. L'acide β -naphtol sulfurique peut également servir à caractériser les *nitrites alcalins* ; 10 gouttes de ce réactif,

ajoutées à 0^{sr},05 de AzO²Na dissous dans quelques gouttes d'eau, donnent lieu à la formation d'une coloration *rouge* très intense, qui ne se modifie pas quand on ajoute de l'eau. Les nitrates alcalins peuvent être caractérisés d'un manière analogue à l'aide d'une dissolution de 0^{sr},10 de résorcine dans 1 cc. SO⁴H² à 66°; l'action de ce réactif sur 0^{sr},05 de AzO³Na ou AzO³K amène l'apparition d'une coloration rouge brun qui devient ensuite violet très intense, et que l'addition d'eau fait passer à l'orangé. Il suffit de 0^{sr},02 de chlorate pour donner, avec le même réactif, une couleur verte très intense, qui vire au brun par addition d'eau. P. ADAM.

Séparation de la glycérine dans les vins par la vapeur d'eau ; F. BORDAS et Sig. de RACKOWSKI (C. R., t. 124, p. 240; 1.2.97).

— Le procédé de dosage de la glycérine par le bichromate n'est pas applicable aux vins, qui renferment un grand nombre de corps oxydables. M. Gartheil a proposé de séparer la glycérine par distillation dans le vide. Le procédé suivant semble présenter toutes les garanties désirables. — *Principe du procédé.* On introduit 50 cc. ou même 25 cc. de vin, préalablement neutralisé avec KOH, dans un ballon d'environ 300 cc. plongeant jusqu'au col dans un B.-M. contenant une solution saturée de NaCl. On chasse l'alcool et l'eau en chauffant progressivement jusqu'à ce que T atteigne 110° et en faisant un appel d'air à l'aide d'une trompe à vide. L'opération demande environ 1/2 heure; on s'aperçoit d'ailleurs qu'elle est terminée lorsque le tube de dégagement est froid. On fait alors passer un courant de vapeur d'eau pendant 3 heures en continuant l'appel d'air, mais en le modérant de façon que le passage de la vapeur ne soit pas trop rapide, car c'est le contact de cette vapeur et non la quantité qui produit l'entraînement complet de la glycérine. Le distillatum, alcool, et glycérine, est recueilli dans 2 flacons de Wolf d'environ 250 cc.; mais l'élévation de T de ces 2 flacons est suffisante pour que l'alcool soit intégralement chassé ainsi qu'une grande partie de l'eau, tandis qu'elle est au contraire insuffisante pour qu'il y ait entraînement de la glycérine au delà du deuxième flacon. On réunit les liquides des 2 flacons et l'on amène le volume, avec de l'eau distillée, à 500 cc. ou à 250 cc., suivant qu'on a opéré sur 50 cc. ou sur 25 cc. de vin. Il ne reste plus qu'à effectuer le dosage de la glycérine en sol. aq., par une sol. de bichromate à 24 gr. par litre, dont 1 cc. correspond à 0^{sr},0025 de glycérine (1).

P. ADAM.

(1) Voir la note de M. Nicloux sur la proportion de bichromate à employer. (N. de la R.)

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 94. — Action des acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique et phosphorique étendus sur les nitrates en présence de l'éther; par M. C. TANRET.

Quand on agite ensemble deux liquides insolubles ou peu solubles l'un dans l'autre et que l'un d'eux contient un corps également soluble dans l'autre, les deux liquides se partagent ce corps de telle façon que les quantités qui en sont dissoutes dans un même volume de chacun d'eux sont entre elles dans un rapport constant. MM. Berthelot et Jungfleisch, qui ont reconnu les premiers ce rapport, l'ont appelé *coefficient de partage*. Il est indépendant des volumes relatifs des deux liqueurs, mais varie avec la température et la concentration.

Dans le cas particulier d'une solution aqueuse acide qu'on agite avec de l'éther, le coefficient est assez élevé pour les acides organiques, pour lesquels il varie de 1 : 91 — 1 : 130 avec l'acide tartrique à 1 : 1,2 — 1 : 2,3 pour l'acide acétique; il est, au contraire, très faible avec les acides sulfurique, chlorhydrique et phosphorique étendus, soit 1 : 2700 à 1 : 500. Il est donc possible, grâce à la grande différence de leurs coefficients de partage, de séparer la plupart des acides organiques de ces trois acides minéraux (1).

Ayant eu occasion d'appliquer cette méthode à la recherche de petites quantités d'acide nitrique dans un liquide riche en nitrate d'ammoniaque, j'ai obtenu des résultats assez inattendus. L'acide passait dans l'éther comme l'aurait fait un acide organique, puis, après agitation de l'acide avec de l'eau, repassait en grande partie dans celle-ci. L'acide nitrique possédait donc des coefficients différents, selon qu'il était en présence ou non de nitrate d'ammoniaque. Les recherches qui suivent ont été la conséquence de cette observation.

(1) BERTHELOT et JUNGFLEISCH, *Ann. Chim. Phys.*, 4^e série, t. 26, p. 396.
SOC. CHIM., 3^e sér., t. xvii, 1897. — Mémoires.

I. — Voici d'abord les coefficients C que j'ai observés vers 15° pour des acides de diverses concentrations :

AzHO ³ à 0.25 0/0.....	1 : 160
— à 0.50	1 : 100
— à 1	1 : 66
— à 2	1 : 42
— à 10	1 : 17
— à 18-40	1 : 12 à 1 : 10
— à 45	1 : 8.5

II. — Sous l'influence des nitrates, ces coefficients s'élèvent considérablement. En dissolvant dans 20 cc. d'acide nitrique à 0,50 0/0 des quantités croissantes de nitrates de Li, AzH⁴ et K, j'ai obtenu les résultats suivants à 13-15° :

P.	C.		
	AzLiO ³ .	Az(AzH ⁴)O ³ .	AzKO ³ .
0 ^{gr} , 50.....	1 : 26.6	1 : 32.5	1 : 39.2
1.....	1 : 14.6	1 : 20.4	1 : 27.4
2.. ..	1 : 6.8	1 : 12.6	1 : 18.4
3.....	1 : 3.9	1 : 10	1 : 14.7
4.....	1 : 2.4	1 : 7.9	1 : 11.7
5.....	1 : 1.8	1 : 7.1	1 : 11
12.....	1 : 0.45	1 : 3,1	

Avec l'acide à 1 0/0, les coefficients sont légèrement plus élevés :

P.	Az(AzH ⁴)O ³ .	AzKO ³ .
0 ^{gr} , 50.....	1 : 29.1	1 : 34.7
1.....	1 : 18.4	1 : 25.5
2.....	1 : 12.4	1 : 16.6
4.....	1 : 7.4	1 : 11
5.....	1 : 6.6	1 : 10

Ces coefficients s'élèvent aussi avec la température, mais assez peu pour qu'une différence de quelques degrés seulement ait une influence notable. A 24°, par exemple, avec 5 gr. Az(AzH⁴)O³, on a eu pour l'acide à 0,50 0/0 C = 1 : 6,64, et avec AzKO³ C = 10,25.

Pour obtenir ces coefficients, on pèse un poids d'éther bien exempt d'alcool et saturé d'eau qui corresponde à 201 cc. (ce qu'indique une expérience préliminaire), et on agite cet éther pendant une minute et demie avec 20 cc. d'acide nitrique dans lequel on a dissous le nitrate. Après un repos convenable, quand l'éther s'est bien éclairci, on le décante, on mesure le liquide aqueux et on en titre l'acide (Aq) ; ce qui manque a passé dans l'éther. La solution

nitratée ayant dissous, selon sa concentration, de $0^{\circ},6$ à $1^{\circ},9$ d'éther, le volume de celui-ci est devenu $V = 200^{\circ} \pm 1$. La grande volatilité de l'éther ne permettant guère une mesure très précise on calcule sur 200 cc. la quantité d'acide qui serait contenue dans un volume (Eth) égal au volume aqueux mesuré. On a alors $C = 1 : (Aq : Eth)$.

Quand la base du nitrate est insoluble, on agite l'éther chargé d'acide avec 20 cc. d'eau. La plus grande partie de l'acide y repasse et est dosée avec BaO ; celle qui est retenue par l'éther se calcule avec les coefficients connus de l'acide à divers titres ; on n'a plus qu'à les additionner.

III. — Comme on l'a vu, non seulement C s'élève avec des doses croissantes de nitrate, mais varie aussi pour des poids égaux de nitrates différents. Si l'on détermine ces coefficients avec des poids égaux de sel calculé sec, soit 5 gr. ou même $1^{\circ},60$ à cause de la faible solubilité de quelques nitrates, dissous dans 20 cc. d'acide à 1 0/0, on observe des relations numériques remarquables.

Pour les métaux de la même famille ou d'une famille voisine, les coefficients de partage C décroissent quand les poids atomiques s'élèvent, ou plus exactement les équivalents dans quelques cas, comme pour Pb et Tl, Th et Ce ; ils sont en même temps presque inversement proportionnels au poids du métal qui entre dans la composition du nitrate, de sorte que si l'on multiplie ces deux quantités l'une par l'autre, on obtient un produit constant à 1 ou 2 unités près.

C'est ce qu'on peut voir dans le tableau suivant qui comprend, à côté du nom du nitrate (N), les coefficients de partage (C) pour 5 gr. et (C') pour $1^{\circ},60$, la quantité de métal 0/0 (M) et les produits MC et MC'.

N.	M pour 100.	C.	M $\times$ C.	C.	M $\times$ C.
Li.....	10.14	1 : 4,68	6,08	1 : 7,76	1,30
Na.....	27.06	1 : 5,32	5,08	1 : 13,00	2,12
K.....	38.62	1 : 10,00	3,86	1 : 18,80	2,05
Rb.....	57.82	1 : 14,00	4,29	1 : 24,80	2,33
Cs.....	68.20	"	"	1 : 28,38	2,40
Mg.....	15.54	1 : 2,49	6,24	1 : 9,00	1,72
Ca.....	24.39	1 : 3,80	6,41	1 : 11,66	2,09
Sr.....	41.37	1 : 6,30	6,56	1 : 16,34	2,31
Ba.....	52.49	"	"	1 : 28,50	1,84
Pb.....	62.54	1 : 12,58	4,97	1 : 20,50	3,05
Tl.....	76.69	"	"	1 : 41,30	1,85
Ag.....	68.53	1 : 12,10	5,35	1 : 29,31	2,20
Cu.....	33.87	1 : 4,27	7,93	1 : 14,81	2,29
Ce.....	52.21	1 : 5,64	9,43	1 : 17,06	3,11
Th.....	48.38	1 : 5,61	8,64	1 : 15,70	3,08
Zn.....	34.39	1 : 2,57	12,38	1 : 11,67	2,94
Cd.....	47.54	1 : 4,47	10,64	1 : 14,94	3,11
Mn.....	30.77	1 : 2,64	11,65	1 : 11,85	2,59
Ni.....	31.70	1 : 2,64	12,00	1 : 11,47	2,76
Co.....	31.70	1 : 2,64	12,00	1 : 11,47	2,76
Al.....	12.68	1 : 2,61	4,85	1 : 7,02	1,76

Les nitrates de bismuth et de mercure, que l'eau décompose, n'ont pu être expérimentés, non plus que celui d'urane qui est très soluble dans l'éther. Il est vrai que quelques nitrates le sont aussi très légèrement ; mais, dans les conditions des expériences, leur solution dans l'eau acidulée ne cède que des traces de sel à l'éther. Avec ceux d'argent et de cuivre surtout, la quantité de sel enlevée par l'éther est un peu plus sensible, mais toutefois négligeable, car pour 5 gr. de nitrate de cuivre, je ne l'ai vue s'élever qu'à 0^{sr},004. J'ajouterai que le nitrate d'alumine retenant toujours un peu de l'acide dans lequel il a cristallisé, on a, par un premier essai, cherché combien l'éther enlève d'acide à sa solution dans l'eau pure, et l'on a retranché cette quantité de celle qu'on a ensuite obtenue en agitant avec l'éther la solution du sel dans l'acide.

L'action des nitrates sur le coefficient de partage de l'acide nitrique s'explique assez facilement si l'on admet qu'en se dissolvant dans l'acide nitrique, le nitrate neutre se transforme en nitrate acide. Or, comme M. Berthelot l'a établi pour les sulfates acides, l'eau ne décompose pas complètement ces sels en acide libre et sel neutre, parce que ceux-ci tendent à se recombinaison pour reformer le sel primitif. Il en résulte qu'on augmente la stabilité du sel acide quand on ajoute dans la solution soit un excès d'acide par rapport

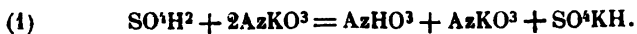
au sel neutre, soit un excès de sel neutre par rapport à l'acide (1). Ce dernier cas est précisément celui de nos expériences, dans lesquelles il se formerait ainsi d'autant plus de nitrate acide qu'on emploie plus de sel neutre. L'éther dissocie ensuite ce nitrate acide et s'empare de son acide devenu libre, de sorte que le nouveau coefficient de partage serait surtout la mesure de cette nouvelle dissociation. Je dis « surtout » parce que l'acide resté libre dans la solution a aussi son coefficient de partage propre. Or, les nitrates, en se dissolvant dans l'acide étendu, peuvent former des hydrates et, en fixant ainsi de l'eau, augmenter la concentration de l'acide et par suite élever son coefficient.

Mais pourquoi chaque nitrate imprime-t-il à l'acide un coefficient caractéristique ? D'où vient aussi la relation frappante qui existe entre ces coefficients et la quantité de métal contenu dans les nitrates d'une même famille ? La proportionnalité que j'ai signalée n'est évidemment pas d'une rigueur absolue, mais elle est assez approximative et assez constante pour qu'on soit autorisé à la considérer comme autre chose que le résultat d'une coïncidence fortuite. Je crois donc qu'il y a là quelque loi que masquent des réactions complexes et que, par des recherches poursuivies dans ce domaine encore peu exploré des coefficients de partage, on peut espérer voir quelque jour mettre en pleine lumière.

IV. — Grâce au coefficient de partage élevé de l'acide nitrique en présence des nitrates, il est possible, au moyen de l'éther, d'enlever du coup à une solution nitrique une grande partie de l'acide libre qu'elle contient. Si, par exemple, on dissout 15 gr. de nitrate de soude dans 20 cc. d'eau renfermant 0^{rr},194 AzHO³ et qu'on agite cette solution avec 200 cc. d'éther, le coefficient de l'acide étant alors 1 : 1,28, l'éther enlève 0^{rr},166 AzHO³. En agitant ensuite la solution éthérée avec 20 cc. d'eau, le coefficient nouveau de l'acide sans nitrate étant 1 : 83, on fait repasser 0^{rr},15 AzHO³ dans l'eau. On en a donc retiré en quelques instants 77,3 0/0.

Ce moyen si simple de retirer l'acide nitrique de ses solutions comporte de nombreuses applications. J'en développerai seulement quelques-unes.

V. *Action de SO⁴H² étendu sur les nitrates.* — Quand on verse de l'acide sulfurique dans la solution d'un nitrate en excès, celui de K par exemple, la réaction admise est la suivante :



(1) *Essai de mécanique chimique*, t. 2, p. 323.

Si on enlève AzHO^3 mis en liberté, $2(\text{SO}^4\text{KH})$ tendent à se dissocier sous l'influence de l'eau en SO^4H^2 et SO^4K^2 ; mais SO^4H^2 agissant sur AzKO^3 , on revient à l'équation (1) jusqu'à ce que tout SO^4H^2 employé soit passé à l'état de SO^4K^2 , comme si la réaction se passait d'après l'équation



C'est en effet ce que montre l'expérience.

Exp. Dans 20 cc. eau contenant $0^{\text{gr}},20 \text{ SO}^4\text{H}^2$, on dissout 5 gr. AzKO^3 et on agite avec 200 cc. éther; l'éther décanté est ensuite agité avec 20 cc. eau. On dose avec BaO l'acide nitrique qui a repassé de l'éther dans l'eau (A), et avec les coefficients connus on calcule ce qui a été retenu par l'éther (B). Voici les poids de AzHO^3 retirés en 6 traitements successifs :

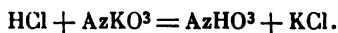
	A.	B.
1.....	$0^{\text{gr}},0895$	$0^{\text{gr}},0089$
2.....	$0,0458$	$0,0028$
3.....	$0,0294$	$0,0010$
4.....	$0,0190$	"
5.....	$0,0121$	"
6.....	$0,0121$	"
	$0,2079$	$+ \quad 0,0127 = 0^{\text{gr}},2206$

La liqueur nitratée avait alors une acidité égale à $0^{\text{gr}},026 \text{ SO}^4\text{H}^2$.

Une nouvelle série de 5 traitements par l'éther de 20 cc. eau contenant $0^{\text{gr}},026 \text{ SO}^4\text{H}^2$ a donné $0^{\text{gr}},0305 \text{ AzHO}^3$. Un poids de $0^{\text{gr}},20 \text{ SO}^4\text{H}^2$ a donc déplacé un total de $0^{\text{gr}},254 \text{ AzHO}^3$ sur $0^{\text{gr}},257$ calculés sur l'équation (2).

VI. *Action de HCl sur les nitrates.* — ClH agit sur les nitrates comme SO^4H^2 .

Exp. 20 cc. HCl à 1,02 0/0, additionnés de 5 gr. AzKO^3 , ont été épuisés par 7 traitements avec 200 cc. d'éther chaque fois. Il a été retiré par l'éther $0^{\text{gr}},34 \text{ AzHO}^3$, dont $0^{\text{gr}},315$ ont ensuite repassé de l'éther dans l'eau. Or, le calcul donne $0^{\text{gr}},352$ pour



La chaleur de formation du nitrate et du chlorure de potassium étant sensiblement la même ($13^{\text{cal}},8$ et $13^{\text{cal}},7$), il doit y avoir partage entre les acides. Quand donc on enlève AzHO^3 libre, ClH décompose une nouvelle quantité de AzKO^3 , et ainsi de suite jusqu'à ce que ClH soit entièrement passé à l'état de KCl .

Peut-être encore pourrait-on expliquer cette mise en liberté de

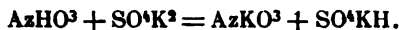
AzHO³ par une formation de chlorure acide qui se décomposerait par l'eau comme le sulfate acide.

VII. *Action de PO⁴H³ sur les nitrates.* — La réaction se passe selon l'équation



20 cc. eau contenant 0^{gr},20 PO⁴H³ ont été additionnés de 5 gr. AzKO³ et soumis à 7 traitements avec 200 cc. éther chaque fois. On a ainsi retiré 0^{gr},09 AzHO³. Dans une autre opération, on a remplacé AzKO³ par 15 gr. AzNaO³ et obtenu après 3 traitements 0^{gr},108 AzHO³. Le calcul exige 0^{gr},128.

VIII. *Action de AzHO³ sur les sulfates.* — L'acide nitrique en agissant sur le sulfate de potasse, donne un sulfate acide



On sait qu'un excès de sulfate neutre rend le sulfate acide stable. Ce sulfate ne se dissociera donc pas sensiblement en donnant SO⁴H² qui décomposerait AzKO³ formé.

Exp. I. On a dissous 2^{gr},50 sulfate de soude effleuri dans 20 cc. eau contenant 0^{gr},368 AzHO³ et agité avec 200 cc. éther. L'acide titrait après 0^{gr},357. L'éther n'avait donc enlevé que 0^{gr},011 AzHO³. On a C = 1 : 300.

Exp. II. En dissolvant dans 20 cc. de cet acide 1^{gr},80 SO⁴K² et 0^{gr},50 AzKO³, on a obtenu C = 1 : 152.

Exp. III. En dissolvant dans 20 cc. de cet acide 5 gr. AzKO³ et 1^{gr},80 SO⁴K², on a obtenu C = 1 : 46,3, soit sensiblement le coefficient de l'acide à 2 0/0. Il y a ici équilibre.

IX. *Action de AzHO³ sur les chlorures.* — L'action est peu sensible. Avec 2^{gr},5 NaCl dissous dans 20 cc. AzHO³ à 0,50 0/0, on a eu C = 105, et avec 7 gr. NaCl C = 48,5. Il semble que NaCl forme un hydrate et, en fixant de l'eau, augmente la concentration de l'acide.

X. — En résumé, étant donné que les acides sulfurique, chlorhydrique et phosphorique déplacent l'acide des nitrates, la présence d'une petite quantité de ces acides libres sera facilement décelée dans un liquide si, après avoir saturé celui-ci d'un nitrate alcalin, on l'agite avec de l'éther et que ce dernier agité à son tour avec de l'eau y laisse de l'acide nitrique facile à caractériser.

Je montrerai dans un prochain mémoire comment cette réaction m'a permis de résoudre une curieuse question de physiologie végétale.

N° 95. — Formation des sulfures métalliques par des influences mécaniques; par M. Léon FRANCK.

La marche d'une transformation chimique dans un certain sens n'est pas seulement déterminée par la masse et la composition des corps, par la répartition de leurs parties constituantes et par la propre affinité ou énergie chimique, mais il dépend encore, comme on le sait bien, de la condition dans laquelle se trouvent les corps.

Les plus importantes conditions qui influent sur le développement d'une réaction chimique sont les suivantes :

- 1° La température;
- 2° L'influence du courant galvanique;
- 3° L'influence de la lumière;
- 4° Les influences mécaniques;
- 5° Le degré du contact mutuel.

La communication suivante contient quelques simples essais, qui vont prouver la combinaison de deux corps par des influences mécaniques et contact mutuel, par la friction des deux corps.

Le soufre est analogue à l'oxygène par son atomicité et par sa affinités. Il s'unit facilement à presque tous les éléments.

Le soufre réagit à froid sur le gaz iodhydrique en formant de l'acide sulfhydrique et un composé spécial, décomposable par l'eau, sans doute un iodure de soufre (1). C'est ici le contact mutuel des deux corps qui est la cause de la réaction.

La fleur de soufre décompose l'eau à l'ébullition (2). Le soufre à l'état naissant, obtenu par la décomposition d'un hyposulfite ou d'un sulfure alcalin au moyen de l'acide chlorhydrique, donne avec l'eau bouillante de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfurique (3). C'est ici la température qui a la plus grande influence sur la marche de la réaction.

Passons aux réactions du soufre avec des corps solides simples. Pour que deux corps solides, comme le soufre, et un métal entrent en réaction, tous les deux doivent être transformés en une poudre aussi fine que possible et doivent être bien mélangés.

Dans ces conditions, le soufre s'unit directement à la plupart des métaux à une température plus ou moins élevée.

Des corps réduits en poudre n'ont aucune influence l'un sur

(1) BERTHELOT, *Bull. Soc. chim.*, t. 31, p. 310.

(2) POLLACI, *D. ch. G.*, 1875, p. 1198.

(3) COLSON, *Bull. Soc. chim.*, t. 34, p. 66.

l'autre à une température ordinaire; mais, en soumettant à une pression de 6,500 atmosphères des mélanges en proportions convenables de fleur de soufre et de certains métaux en poudre très très fine, une certaine quantité de ces mélanges se transforme en sulfures. On peut préparer ainsi des sulfures de magnésium, de zinc, de fer, de cuivre, etc. (1).

D'après mes essais, on peut obtenir de petites quantités de sulfures en frottant entre deux feuilles de papier de la fleur de soufre et de la poudre de certains métaux.

Nous trouvons dans la littérature les réactions suivantes, s'approchant de la mienne :

Le sulfure mercurique (2) Hg. S. noir, qui porte le nom d'éthiops minéral, se forme par simple trituration du soufre et du mercure. La combinaison a lieu avec production de lumière lorsqu'elle se fait à la température de fusion du soufre.

Le sulfure cuivreux (3) Cu^*S peut se former en triturant le cuivre et le soufre dans l'eau.

Le sulfure ferreux FeS (protosulfure de fer) (4) est obtenu en mélangeant 60 p. de fer en limaille avec 40 p. de soufre et une quantité d'eau chaude nécessaire pour former une pâte; il y a combinaison avec production de chaleur. Ce mélange est connu sous le nom de « volcan de Lémery ».

J'ai trouvé qu'en frottant un mélange de fleur de soufre et d'une poudre très fine d'aluminium entre deux feuillets de papier à écrire, le mélange dégage des vapeurs d'hydrogène sulfuré.

La même réaction se produit en opérant avec la poudre de magnésium et avec la fleur de soufre.

La fleur de soufre et la poudre des deux métaux étaient bien sèches. En frottant, l'augmentation de la température est très petite.

Il se forme du sulfure d'aluminium et respectivement, du sulfure de magnésium qui de suite se décomposent à l'air en donnant l'hydrogène sulfuré.

En frottant une plaque en aluminium avec de la fleur de soufre, la même réaction se produit. La plaque en aluminium reste froide, mais il se dégage à sec de l'hydrogène sulfuré.

Autrement se fait la réaction avec des métaux, dont les sulfures ne se décomposent pas au contact de l'air.

(1) W. SPRING, *Bull. Soc. ch.m.*, t. 39, p. 641; t. 41, 492.

(2) WURTZ, *Dict. de chimie*, t. 2, 1^{re} partie, p. 351.

(3) *Ann.*

(4) WURTZ, *Dict. de chimie*, t. 1, 2^e partie, p. 1413.

Par la friction d'une plaque en argent pur ou d'une monnaie en argent avec de la fleur de soufre, elle montre une couleur jaune et devient après un peu noire; il s'est formé du sulfure d'argent. En continuant la friction, la surface de la plaque ou de la monnaie devient rude, inégale. Il se forme de petites excroissances qui se laissent enlever facilement avec un couteau et qui contiennent du sulfure d'argent.

Une monnaie en or montre des réactions identiques.

Une plaque en cuivre, traitée de la même manière, nous montre la réaction plus distinctement.

La surface fraîche d'une plaque en plomb frottée avec de la fleur de soufre devient de suite noire. Il se forme du sulfure du plomb.

Je n'ai pas poussé plus loin mes essais, qui nous montrent bien la formation des sulfures métalliques par des influences mécaniques, par la friction du métal avec de la fleur de soufre.

En frottant une plaque en aluminium avec une gomme, on peut déjà sentir le dégagement d'hydrogène sulfuré, constater la formation de sulfure métallique.

N° 96. — Action du chlorure de chloracétyle sur quelques hydrocarbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium, par M. A. COLLET.

Dans une note précédente (*Bull.*, 3^e série, t. 17, p. 66), j'ai étudié l'action de divers chlorures d'acides halogénés sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium. On obtient des cétones halogénées; la substitution du groupe phényle à l'atome d'halogène ne s'est pas produite. Cependant, en remplaçant le benzène par un hydrocarbure à point d'ébullition plus élevé, la substitution devient possible. Je suis à même aujourd'hui de décrire les produits obtenus avec le chlorure de chloracétyle.

I. Benzène.— Cette réaction a été étudiée en 1884 par MM. Friedel et Crafts. (*Ann. chim. phys.*, 6^e série, t. 4, p. 507.)

On ajoute par petites portions 70 à 75 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé à un mélange de 50 gr. de chlorure de chloracétyle et de 200 gr. de benzène. La réaction se produit à la température ordinaire; vers la fin seulement on chauffe légèrement au bain-marie. Il se dégage un poids d'hydracide correspondant à l'élimination d'un seul atome de chlore. On décompose ensuite par l'eau; la couche benzénique est décantée, séchée, distillée au bain-marie afin de séparer l'excès de benzène. Le résidu est ensuite distillé à feu nu. On recueille entre 240-244°, 45 gr. environ d'acétylbenzène

monochloré, en cristaux incolores, fusibles à 57-58°, après deux cristallisations dans l'alcool bouillant.

Cette réaction, répétée à chaud, à la température d'ébullition du benzène, ou même sous une pression de plusieurs centimètres de mercure, a toujours donné le même résultat.

L'acétylbenzène monochloré chauffé pendant trois heures environ au bain-marie bouillant, en matras scellé avec du benzène et du chlorure d'aluminium, s'est retrouvé à peu près inaltéré; mais avec le toluène les résultats sont différents.

On chauffe à reflux au bain de glycérine un mélange de 10 gr. d'acétylbenzène monochloré, de 150 gr. de toluène et de 20 gr. de chlorure d'aluminium pulvérisé. Le dégagement d'hydracide se produit à la température d'ébullition du mélange; ce dernier noircit rapidement. On décompose ensuite par l'eau; la couche de toluène est décantée, filtrée, séchée puis soumise à la distillation. Le toluène en excès passe tout d'abord, le thermomètre s'élève ensuite rapidement. On achève l'opération sous la pression de 15 à 20 mill. On recueille au delà de 200° une huile jaunâtre qui se solidifie complètement. Cette substance ne renferme plus de chlore; on la purifie par deux cristallisations dans l'alcool bouillant. Elle possède la composition d'une méthyl-désoxybenzoïne.



Combustion : matière 0,419, acide carbonique 1,318, eau 0,260; soit en centièmes, trouvé : C 85.78, H 6.89; calculé : C 85.71, H 6.66.

Cette cétone est en petites aiguilles incolores, solubles dans l'alcool surtout à chaud, fusibles vers 84-85°.

II. *Toluène*. — Le chlorure de chloracétyle réagit sur le toluène dès la température ordinaire. On a employé 50 gr. de chlorure d'acide, 200 gr. de toluène, 65 à 70 gr. de chlorure d'aluminium. La réaction est conduite comme précédemment. On décompose ensuite par l'eau et la couche de toluène, décantée, lavée à l'eau pure, séchée, est soumise à la distillation. L'excès d'hydrocarbure passe en premier lieu puis le thermomètre s'élève vers 260-263°. On recueille alors une huile à peine colorée qui se solidifie complètement dans le récipient. La masse cristalline est redissoute dans l'alcool ou le benzène bouillant. Ces dissolvants laissent déposer des cristaux incolores, fusibles à 55-56°. Le rendement est de 30 gr. environ. Ils possèdent la composition d'un acétyltoluène monochloré. $\text{CH}^3.\text{C}^6\text{H}^4.\text{CO}.\text{CH}^2.\text{Cl}$. Dosage du chlore : 0.507 de

matière ont donné 0^{rr},435 AgCl, d'où en centièmes, trouvé : Cl 0/0 21.19; calculé : 21.06.

La position du groupe chloracétyle a été déterminée en soumettant ce produit à l'oxydation. On chauffe au bain-marie la cétone chlorée avec la quantité théorique de permanganate de potasse en solution alcaline; on agite fréquemment. Lorsque la décoloration est obtenue, on filtre, on lave le dépôt d'oxyde de manganèse à l'eau bouillante. La liqueur alcaline est concentrée puis additionnée d'acide chlorhydrique. Il se sépare un acide pulvérulent, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, fusible au delà de 300° sans volatilisation. Ces propriétés appartiennent à l'acide téréphtalique. Ce composé a été aussi caractérisé par les deux réactions suivantes : Une portion a été transformée en sel ammoniacal puis en sel d'argent; l'analyse de ce dernier a donné : matière 0,220, Ag 0,125; d'où en centièmes, trouvé : Ag 0/0 56.80; calculé pour $C^6H^4(CO^2Ag)^2$ 56.84.

Une autre portion, traitée successivement par le perchlorure de phosphore et par l'alcool méthylique a donné un éther fusible à 138-140°; c'est là le point de fusion du téréphtalate de méthyle.

Le groupe chloracétyle s'est donc fixé en position para.

Le p.-chloracétyltoluène chauffé à reflux, au bain-marie, avec une solution alcoolique d'acétate de potassium perd tout son chlore à l'état de chlorure de potassium qui se dépose peu à peu. On le sépare en filtrant la liqueur alcoolique chaude. Il se forme, par refroidissement, de longues aiguilles incolores fusibles à 83-83,5, solubles dans l'alcool et possédant la composition d'un éther acétique du p.-toluylcarbinol $CH^3C^6H^4COCH^3CO^2CH^3$. Combustion : matière 0,400, acide carbonique 1,002, eau 0,227; soit en centièmes, trouvé : C 68.31, H 6.30; calculé : C 68.75, H 6.25.

L'aniline en solution alcoolique donne un méthyl-p.-tolylcétone-anilide en lamelles jaunâtres, fusibles à 118-120°. Dosage de l'azote : 0^{rr},408 de matière ont donné 22 cc. de gaz mesuré à 5° sous 726^{mm}, d'où Az 0/0, trouvé : 6.29; calculé pour $CH^3C^6H^4COCH^3AzHC^6H^5$: 6.22.

Le p.-chloracétyltoluène (10 gr.) chauffé au bain de glycérine avec un excès de toluène (200 gr.) et du chlorure d'aluminium anhydre (20 gr.), donne lieu à un dégagement d'hydracide; on maintient le mélange à l'ébullition pendant une heure et demie environ. Le liquide fortement coloré est versé dans un excès d'eau froide. La couche de toluène est ensuite recueillie, séchée, distillée à feu nu. Après l'élimination de l'excès de toluène on achève la distillation sous pression réduite; on obtient alors une substance

cristalline, non chlorée. On la purifie par deux ou trois cristallisations dans l'alcool. L'analyse lui assigne la composition d'une désoxytoluène $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{COCH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{CH}^3$. Combustion : matière 0,434, acide carbonique 1,362, eau 0,287 ; soit en centièmes, trouvé : C 85.58, H 7.34 ; calculé : C 85.71, H 7.14.

Aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, fusibles vers 97-98°.

Cette même substance peut aussi s'obtenir en faisant réagir le chlorure de chloracétyle sur le toluène bouillant.

On introduit 200 gr. de toluène et 60 à 70 gr. de chlorure d'aluminium dans un ballon relié à un réfrigérant à reflux. On chauffe à l'ébullition et à l'aide d'un tube à brome, on fait arriver peu à peu 30 gr. de chlorure d'acide. On arrête l'opération lorsque le dégagement d'hydracide devient peu sensible. Le produit noir est décomposé par l'eau ; on isole par décantation la couche d'hydrocarbure, on la soumet à la distillation. L'excès de toluène passe en premier lieu ; vers 260°, on recueille une certaine quantité d'acétyltoluène monochloré puis la température s'élève au delà de 300°. Le produit qui distille alors se solidifie en partie par refroidissement ; après plusieurs cristallisations dans l'alcool il fond vers 97° ; c'est la cétone décrite précédemment. Toutefois le rendement est très faible, la plus grande partie de la matière paraît s'être altérée pendant la dernière phase de la distillation. On évite cette décomposition partielle en distillant sous pression réduite, le liquide qui reste dans la cornue après l'élimination de l'excès de toluène.

III. *Para-Xylène*. — On introduit dans un ballon bien sec 25 gr. de chlorure d'aluminium que l'on recouvre d'une couche de sulfure de carbone. On ajoute alors à l'aide d'un tube à brome un mélange de 25 gr. de para-xylène et de 27 gr. de chlorure de chloracétyle. La réaction est immédiate ; l'acide chlorhydrique se dégage à la température ordinaire. On décompose ensuite par l'eau. La couche de sulfure de carbone est décantée, séchée, distillée au bain-marie. Le résidu se solidifie par refroidissement. On le fait recristalliser deux fois dans l'alcool ou le benzène. Il possède la composition d'un chloracétyl-p.-xylène. Dosage du chlore : 0^{gr},426 de matière ont donné 0,346 AgCl, d'où en centièmes, trouvé : Cl 0/0 20.06 ; calculé pour $(\text{CH}^3)^2\text{C}^6\text{H}^3\text{COCH}^3\text{Cl}$ 19.45.

L'acétyl-p.-xylène monochloré est en cristaux fusibles à 31-32°, restant facilement en surfusion, solubles dans l'alcool et le benzène. Oxydé par le permanganate de potasse en solution alcaline, il donne un acide fusible vers 215°, possédant les caractères de l'acide trimellitique. Analyse du sel d'argent : 0^{gr},312 de matière ont

donné 0,190 Ag; d'où en centièmes, trouvé Ag 0/0 60.89; calculé pour $C^6H^3(CO^2Ag)^3$ 61.01.

IV. *Mésitylène*. — On fait arriver peu à peu à l'aide d'un tube à brome un mélange de 24 gr. de chlorure d'acétyle et de 25 gr. de mésitylène dans un ballon contenant 25 gr. de chlorure d'aluminium et un excès de sulfure de carbone. On achève l'opération comme précédemment. Le sulfure de carbone, chassé par distillation au bain-marie, laisse un résidu qui se solidifie complètement. On fait recristalliser dans l'alcool bouillant. On recueille 27 à 28 gr. d'un produit auquel l'analyse assigne la composition d'un chloracétylmésitylène. $(CH^3)^3C^6H^3.CO.CH^3Cl$. Dosage du chlore 0^{sr},439 de matière ont donné 0,320 AgCl; soit, en centièmes, Cl 0/0 trouvé : 18.00; calculé : 18.06.

L'acétylmésitylène monochloré est en cristaux incolores, solubles dans l'alcool, fusibles à 68°,5.

V. *Biphényle*. — On dissout 10 gr. de biphényle dans un excès de sulfure de carbone, on ajoute 10 gr. de chlorure d'aluminium puis on fait arriver peu à peu 8 gr. de chlorure de chloracétyle. Le dégagement d'hydracide commence immédiatement. On achève la réaction en chauffant légèrement au bain-marie. Après la décomposition par l'eau, le sulfure de carbone est chassé par distillation au bain-marie. Le résidu est purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant. Le dosage du chlore dans cette substance montre que c'est un acétylbiphényle monochloré. $C^6H^5.C^6H^4.CO.CH^3Cl$. Dosage du chlore : 0^{sr},395 de matière ont donné 0,248 de AgCl; d'où Cl 0/0, trouvé 15.50; calculé 15.40.

Le chloracétylbiphényle est une poudre cristalline jaunâtre soluble dans l'alcool, surtout à chaud, fusible vers 122-123°.

Cette cétone chlorée a été oxydée par la quantité calculée de permanganate de potassium en solution alcaline à la température du bain-marie. La liqueur alcaline concentrée, additionnée d'acide chlorhydrique abandonne des flocons blancs facilement sublimables en longues aiguilles brillantes fusibles à 217-218°. C'est le point de fusion de l'acide para-biphénylcarbonique. Le groupe chloracétyle s'est donc fixé en position para.

N° 97. — Sur quelques dérivés de l'aldéhyde anisique;
par M. A. REYCHLER.

M. Claisen (1) a démontré en 1890 qu'en faisant agir de la benzaldéhyde sur un excès d'acétate d'éthyle, en présence de sodium

(1) CLAISEN, *Berichte*, t. 23, p. 977.

métallique, on obtient, comme produit principal, du cinnamate d'éthyle. La réaction se fait avec dégagement de chaleur. Elle donne probablement naissance à des produits intermédiaires de nature aldolique; mais en dernière analyse, elle se laisse formuler d'après l'équation :



Le procédé donne un rendement tout aussi bon, sinon meilleur, que la célèbre synthèse de Perkin, et paraît se prêter à une application assez générale. Du moins ai-je pu me baser sur les indications de M. Claisen pour préparer la substance suivante :

p.-Méthoxycinnamate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}^4\text{-}\begin{matrix} \text{CH=CH-CO}^2(\text{C}^2\text{H}^5) \\ \text{OCH}^3 \end{matrix}$. — A du

sodium finement granulé et recouvert d'une bonne couche d'éther acétique, on ajoute petit à petit une quantité calculée d'anisaldéhyde (1 mol. pour 1 atome du métal alcalin). La réaction se fait le mieux vers la température de 15°. Comme la transformation est exothermique, il faut opérer en un bain d'eau glacée pour empêcher la masse de s'échauffer trop fort. Après la dissolution complète du sodium, on abandonne le mélange pendant une douzaine d'heures. Il suffit ensuite d'ajouter de l'acide acétique (1 mol.) et de l'eau, pour voir se former une couche étherée renfermant le produit synthétique. Après avoir lavé cette couche à l'eau et au carbonate de soude (jusqu'à réaction neutre), on sépare et on sèche sur du chlorure de calcium.

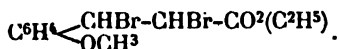
A la distillation fractionnée, le méthoxycinnamate passe de 295 à 320°, surtout vers 315°. Lorsqu'il est bien pur, il est à peine coloré en jaune et cristallise, en faisant entendre des craquements, en belles lames brillantes. Dissous dans son volume d'éther, il forme, à basse température, des cristaux assez volumineux mais peu nets, fusibles à 49°. L'analyse élémentaire a donné les résultats : Trouvé : C 0/0 69.71, H 0/0 6.98; calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{14}\text{O}^3$: C 0/0 69.90, H 0/0 6.80.

Le rendement de cette synthèse est généralement très satisfaisant. De 100 grammes d'anisaldéhyde on retire environ 70 gr. de méthoxycinnamate recristallisé. Il est bien entendu que les matières premières doivent être pures. L'éther acétique notamment, ne peut renfermer ni eau, ni alcool. Cet éther intervient non seulement comme substance réagissante, mais aussi comme agent de dilution destiné à conserver au mélange une fluidité suffisante.

Acide p.-méthoxycinnamique. — Cet acide, préparé par saponification de son éther éthylique, cristallise très bien dans l'alcool

aqueux en longues aiguilles soyeuses, a peine jaunâtres, fusibles à 170°. La même substance a déjà été décrite par M. Eigel (1).

Dérivé dibromé du p.-méthoxycinnamate d'éthyle



— 50 gr. de brome ont été ajoutés assez rapidement à une solution (refroidie) de 64^{gr},3 de méthoxycinnamate d'éthyle dans 800 cc. d'éther. Un peu avant la fin de l'opération, le produit d'addition a commencé à se séparer en petits cristaux prismatiques. Ces premiers cristaux ont été recueillis et lavés à l'éther.

Une nouvelle quantité de substance, obtenue par l'évaporation spontanée de la solution mère et de l'éther de lavage, a été lavée à l'alcool absolu.

Le produit bromé était absolument inodore et d'une blancheur éclatante. Il fondait à 114°.

Rendement 78 gr. au lieu des 114 gr. prévus par la théorie.

Acide p.-méthoxyphénylpropiolique $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C}\equiv\text{C-CO}^2\text{H} \\ \text{OCH}^3 \end{array}$. — Lors-

que l'éther dibromé qui vient d'être décrit, est chauffé pendant quelques heures avec une solution alcoolique de trois équivalents de potasse caustique, il y a saponification et enlèvement de deux molécules d'acide bromhydrique. Le résultat de l'opération est donc une formation d'acide p.-méthoxyphénylpropiolique. En théorie, la transformation paraît très simple. En pratique, elle ne réussit que si l'on part d'une matière première dûment purifiée. Voici par quelle série de manipulations j'ai réussi à préparer l'acide à triple soudure.

78 gr. de la substance $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Br}_2$ ont été chauffés au réfrigérant renversé avec une solution alcoolique de 40^{gr},5 de potasse (à 88,16 0/0). Après trois heures d'ébullition, j'ai évaporé l'alcool, repris le résidu par de l'eau, filtré et ajouté de l'acide sulfurique étendu. J'ai précipité ainsi 37 gr. d'une matière solide, fusible vers 85-90°. Par recristallisation dans de l'eau additionnée d'alcool, j'ai obtenu des lames fusibles à 87-110°. Cette matière, au point de fusion peu net, renfermait une notable proportion de brome rémanent. J'ai eu beau la dissoudre dans une solution aqueuse de carbonate sodique et clarifier cette solution en extrayant par l'éther les produits insolubles, l'acide reprécipité par l'addition d'acide sulfurique, conservait toujours sa teneur en brome. Il ne restait

(1) EIGEL, *Berichte*, t. 20, p. 2527.

d'autre ressource que de renouveler l'action de la potasse alcoolique. Je dirai même que pour obtenir une substance pure, ne renfermant plus que des traces indosables de brome, il a fallu trois répétitions du traitement alcalin, chaque fois avec environ 25 gr. de potasse. Après chaque opération, j'ai évaporé l'alcool au bain-marie, remis le résidu en solution aqueuse et fait une précipitation fractionnée par l'acide sulfurique étendu. Comme les premiers produits précipités étaient généralement plus ou moins huileux, je les ai écartés par agitation avec du noir animal et filtration avant d'ajouter le reste de l'acide. J'ai obtenu ainsi un acide méthoxyphénylpropiolique de plus en plus pur, de moins en moins fusible. Après le dernier traitement potassique, la précipitation n'a plus donné de partie huileuse, mais directement une volumineuse substance solide, un enchevêtrement de fines aiguilles cristallines. Cette substance n'a formé dépôt qu'au bout d'un certain temps. Elle s'était transformée alors en cristaux beaucoup plus compacts et n'occupait plus qu'une petite partie de son volume (apparent) primitif. L'acide p.-méthoxyphénylpropiolique est peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'eau alcoolisée. Il manifeste des signes de fusion à partir de 132°, mais ne fond réellement qu'à 139° en se décomposant. — *Analyse*. Trouvé : C 0/0 67.76, H 0/0 4.85; calculé pour $C^{10}H^8O^3$: C 0/0 68.18, H 0/0 4.55.

Le rendement en acide cristallisé a été de 15^{rr},1, soit d'environ 40 0/0 de la théorie. Dans une préparation antérieure pour laquelle j'avais moins soigneusement purifié la matière première bromée, je n'ai obtenu qu'un mélange huileux, très difficile à traiter. Ce mélange n'a fourni une certaine quantité de matière cristalline que par un très long repos dans une place bien froide.

p.-Méthoxyphénylacétylène $C^6H^4 \begin{smallmatrix} C \equiv C - H \\ | \\ OCH^3 \end{smallmatrix}$. — Pour préparer cette substance, j'ai chauffé 20 gr. de l'acide précédent avec 160 gr. d'aniline, jusqu'à cessation du dégagement d'anhydride carbonique (1). Ce dégagement commence vers 125° et s'accroît surtout de 135 à 140°. La température a été ensuite élevée jusqu'au point d'ébullition de l'aniline. Après refroidissement, j'ai versé le mélange dans de l'acide chlorhydrique étendu et extrait par l'éther de pétrole les parties insolubles dans l'eau. La solution pétrolique, desséchée sur du chlorure de calcium, a été ensuite soumise à la distillation fractionnée. Ce traitement a produit surtout de la résinification et n'a fourni que quelques grammes de substance utili-

(1) Procédé appliqué par M. Holleman à la préparation du phénylacétylène. *SOC. CHIM., 3^e SÉR., T. XVII, 1897. — Mémoires.*

sable, passant de 205-212°. Cette substance était d'abord liquide, mais n'a pas tardé à se solidifier partiellement. On a obtenu ainsi des cristaux qui ont été lavés plusieurs fois à l'éther de pétrole bien froid et séchés sur une assiette poreuse.

- Le méthoxyphénylacétylène forme d'assez grands cristaux, durs et croquants, fusibles à 28°,5. Il est insoluble dans l'eau (et plus dense que cette dernière), assez soluble dans l'alcool et très soluble dans l'éther. Il cristallise dans ce dernier véhicule en beaux prismes biréfringents. Son odeur rappelle l'aldéhyde anisique. En solution alcoolique il donne, avec le chlorure cuivreux ammoniacal, un volumineux précipité jaune olive, composé de fines aiguilles microcristallines. Avec le nitrate d'argent il donne un précipité moins volumineux, faiblement coloré en jaune. Chauffés dans un tube à essais, ces précipités se montrent faiblement explosifs, surtout le dérivé argentique. Par calcination, ils ont laissé un résidu de charbon et de métal. Les chiffres fournis par l'analyse s'accordent avec la formule C^9H^8O . Trouvé : C 0/0 81.48, H 0/0 6.18; calculé : C 0/0 81.81, H 0/0 6.06. Le rendement de cette préparation a été mauvais : environ 1 gr. de substance cristallisée, pure.

Méthylanisylcétone $C^9H^8 < \begin{smallmatrix} CO-CH^3 \\ OCH^3 \end{smallmatrix}$. — 15 gr. d'acide p.-méthoxyphénylpropionique ont été chauffés avec de l'eau pendant trois heures à 130°. Il y a eu formation d'acide carbonique et d'un produit liquide, brunâtre, insoluble dans l'eau. Ce produit a été purifié par distillation dans un courant de vapeur.

Le distillat s'est laissé séparer par l'éther de pétrole en deux parties :

Une fraction a, peu soluble et cristalline, constituée par de grandes tables biréfringentes, fusibles à 38°,5, et *une fraction b*, aisément soluble et la plus importante des deux. Cette fraction avait une odeur d'anisaldéhyde et, dans une solution alcoolique de nitrate d'argent, elle donnait un précipité jaune, dû probablement à la présence d'une certaine quantité du dérivé acétylénique déjà décrit. Au bout de quelques jours, notre fraction *b* a déposé une bonne quantité de cristaux, fusibles à 38° et absolument semblables à ceux de la fraction *a*.

Les cristaux réunis, séchés sur assiette poreuse et exprimés entre buvards, ont été analysés et paraissent être de la méthylanisylcétone. Trouvé : C 0/0 71.55, H 0/0 6.71; calculé pour $C^9H^{10}O^2$: C 0/0 72.00, H 0/0 6.66.

Leur solution alcoolique ne donne aucun trouble dans une solution alcoolique de nitrate d'argent ammoniacal ou de chlorure cui-

vreux ammoniacal. Le rendement de cette préparation a été très faible.

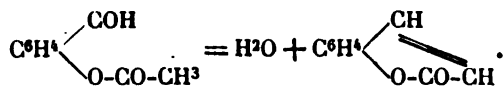
Appendice. — J'ai essayé également la réaction Claisen sur le pipéronal et obtenu sans peine un rendement très satisfaisant en

méthylène-dioxycinnamate d'éthyle $\text{C}^6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH}-\text{CO}^2(\text{C}^2\text{H}_5) \\ \text{O} \\ \text{O} \end{array} \text{CH}^3$. —

45 gr. de pipéronal, 6^{gr},9 de sodium et un excès d'acétate d'éthyle, m'ont fourni 38^{gr},5 de produit synthétique brut. Recristallisé dans un mélange d'éther de pétrole et d'alcool, la substance s'est montrée fusible à 65-68°. A la distillation elle s'est partiellement décomposée et a fourni, outre un résidu fortement boursoufflé, 21^{gr},5 de substance pure, bouillant de 316 à 320° et cristallisable en belles aiguilles. — *Analyse.* Trouvé : C 0/0 65.45, H 0/0 5.45; calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{O}^4$: C 0/0 65.21, H 0/0 5.60. L'étude de cette substance est actuellement poursuivie par un de mes élèves.

N° 98. — Contribution à l'étude de la coumarine ;
par M. A. REYCHLER.

Pour appliquer le procédé Claisen à la préparation de la coumarine, il conviendrait évidemment de faire agir le sodium métallique, non pas sur la salicylaldehyde elle-même, dont le caractère phénolique gênerait la réaction, mais sur l'acétylsalicylaldehyde. Soumise en solution étherée à l'action du sodium, cette dernière substance pourrait subir une espèce de synthèse intramoléculaire, et, par une élimination d'eau, donner naissance à de la coumarine.



Pour acétyler l'aldéhyde salicylique, le procédé décrit par M. Barbier (1) me paraissait beaucoup plus simple, et surtout plus expéditif, que le mode opératoire résultant des travaux de Perkin (2). D'après le chimiste français, il suffit de chauffer un équivalent d'aldéhyde salicylique avec deux d'anhydride acétique pendant six heures à 180°, pour que la distillation permette de séparer les fractions suivantes : de 110 à 120° de l'acide acétique, de 120 à 160° de l'anhydride acétique, de 160 à 200° un peu de sa-

(1) P. BARDIER, *Comptes rendus*, t. 90, p. 37.

(2) W. H. PERKIN, *Annalen*, t. 146, p. 370; t. 147, 229; t. 148, p. 203.

licylaldéhyde non transformée, de 200 à 250° très peu de chose, et de 250 à 260° une bonne quantité d'acétysalicylaldéhyde; presque pas de résidu. Par une rectification du produit principal, on obtiendrait de 254 à 256° l'aldéhyde acétylée pure, sous la forme d'un liquide incolore, un peu huileux, non solidifiable à 0°.

J'ai donc chauffé 61 gr. d'aldéhyde salicylique avec 102 gr. d'anhydride acétique, en quatre tubes, pendant six heures à 180°. A l'ouverture des tubes, je n'ai pas constaté de pression intérieure. Leur contenu était liquide et légèrement bruni. Par distillation dans un appareil à trois boules, j'ai isolé les fractions suivantes :

	Température.	Poids.
1°.....	110-200°	98 grammes
2°.....	200-240	11 —
3°.....	240-260	8 —
4°.....	260-295	3 —
5°.....	295-299	35 —
6°.....	Résidu	Peu de chose

Dans l'eau, le 1° se dissout quasi entièrement, le 2° en grande partie, le 3° assez peu. Le 4° cristallise partiellement et le 5° totalement.

Les produits solides ont été cristallisés dans de l'alcool aqueux et ont fourni ensemble 31^{gr},5 d'une substance fusible à 62°. A la distillation, cette substance a passé de 294 à 297° en un distillat faiblement jaunâtre, fusible à 65-68°.

Les propriétés du produit ainsi obtenu cadrent parfaitement avec les indications que l'on trouve dans les traités concernant la coumarine. Pour plus de certitude, j'ai fait cristalliser dans de l'alcool de la coumarine vraie et mon produit synthétique, et comparé les propriétés des deux sortes de cristaux.

<i>Coumarine vraie.</i>	<i>Produit synthétique.</i>
Cristaux compacts, assez opaques.	Cristaux plus volumineux, tabulaires, assez transparents.
Signes de fusion vers 65°.	Signes de fusion vers 65°.
Fusion totale à 70°.	Fusion totale à 70°.
Point d'ébullition : 297 à 299°.	Point d'ébullition : 297 à 299°.

Le point d'ébullition résulte d'une distillation, la température étant marquée par un thermomètre très court, presque entièrement plongé dans la vapeur.

Sauf quelque différence dans l'aspect des cristaux, les deux substances paraissent absolument identiques. Le produit synthé-

tique a d'ailleurs la même odeur que la coumarine et la même composition. Trouvé : C 0/0 73.75, H 0/0 4.25; calculé : C 0/0 73.97; H 0/0 4.11.

De ce travail me paraît résulter une conclusion assez nouvelle. Lorsqu'on fait usage de matières premières bien pures et qu'on travaille à une température suffisamment élevée, la réaction de Perkin paraît ne pas exiger la présence d'une certaine proportion de sel alcalin. Du moins est-il possible d'obtenir synthétiquement de la coumarine sans faire intervenir la moindre dose d'acétate de sodium.

L'aldéhyde salicylique employée sortait de l'usine Kahlbaum, de Berlin. Elle était pure et ne constituait pas, comme le produit commercial ordinaire, un mélange riche en phénol. C'est même à la pureté de ma matière première que j'attribue la différence qui existe entre mes résultats et ceux de M. P. Barbier.

N° 99. — Produits de l'action du benzhydrol diamidé et tétraméthylé sur les acides sulfaniliques para et méta; par M. SUAIS (1).

1. — Acide parasulfanilique.

Dans 1 litre d'eau, on dissout 46^{gr},2 de parasulfanilate de soude et on ajoute 18 cc. d'acide chlorhydrique, quantité nécessaire pour mettre en liberté l'acide parasulfanilique.

Dans ce liquide, on dissout 54 gr. de benzhydrol diamidé-tétraméthylé. Le tout est chauffé au bain-marie pendant six heures à 80-90°.

Les produits de la réaction sont multiples.

On isole : 1° Un produit cristallisé jaune, teignant en jaune le coton mordancé au tannin, à la manière de l'auramine; produit très sensible aux acides qui le décolorent à froid;

2° Une leucobase sulfonée, que le bioxyde de plomb transforme en matière colorante teignant la laine en vert, sensible aux alcalis, qui le décolorent;

3° Une leucobase non sulfonée, qui n'est autre que le triphénylméthane triamidé-hexaméthylé, correspondant au violet cristallisé;

Ce produit résulte de la décomposition que le benzhydrol subit toujours quand il est abandonné en solution peu acidulée;

(1) Pli déposé à la Société le 26 novembre 1893, sous le n° 387. (Extrait du *Bulletin de la Société industrielle de Rouen*, année 1897.)

4° Une matière restant finalement dans les eaux et qui, ne se colorant pas par oxydation, n'a pas été examinée.

Ces divers produits se forment en quantité presque égale.

II. — Acide métasulfanilique.

Acide méta-sulfanilique.....	34 ^{gr}	} chauffé au bain-marie dix à douze heures.
Hydrol.....	51	
Eau.....	530 ^{cc}	
Acide chlorhydrique.....	57	

Quand tout l'hydrol a disparu, on constate dans le liquide la présence de plusieurs corps correspondant à ceux obtenus avec l'acide parasulfanilique ; avec cette différence que :

1° Le corps jaune ne forme que 4 à 5 0/0 de la masse ;

2° La leucobase sulfonée forme de beaucoup la portion principale.

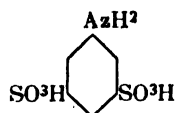
Cette leucobase, oxydée, produit une matière colorante amidée, violette, qui verdit par la soude.

Diazotée et hydroxylée, puis oxydée, elle donne naissance à une matière colorante verte que les alcalis rougissent.

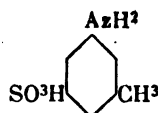
Diazotée et traitée par l'alcool absolu, elle produit une matière colorante, après oxydation par le bioxyde de plomb, qui teint la laine en bleu-vert, qui offre à la soude caustique la résistance la plus remarquable.

Nous considérons ce corps, d'après son mode de formation, comme un vert malachite orthosulfoné.

La condensation de l'acide métasulfanilique ayant conduit à une matière colorante solide aux alcalis, nous étendons nos recherches aux acides constitués d'une manière analogue, qui sont :



Acide « de Heinzelmann.
(*Lieb. Annalen*, t. 188, p. 172.)



Acide de Beilstein et Kuhlberg.
(*Lieb. Annalen*, t. 155, p. 18.)

Disons en passant que le mode de formation du bleu dérivé de l'acide métasulfanilique ne laisse que peu de doutes sur sa constitution. Or, en discutant le mode de formation du bleu connu sous le nom de « Patentblau », de Meister Lucius et C^e, on voit que ce corps peut aussi être sulfoné en ortho, par rapport au carbone du méthane.

Il en résulterait, comme règle probable, que la propriété de

résister aux alcalis n'est pas due à la présence de OH en méta par rapport à ce même carbone, car le bleu que nous décrivons ci-dessus ne renferme pas ce radical, mais au groupe SO^3H situé en ortho.

N° 100. — Sur l'essence de petit-grain; par M. Jacques PASSY.

Divers auteurs, et notamment MM. Tiemann et Semmler (1) et Bertram et Wacklbaum (2) ont étudié la composition de l'essence de petit-grain et y ont signalé la présence du linalool, de l'acétate de linalyle, du limonène et d'un sesquiterpène à point d'ébullition élevé; ces divers composants forment la plus grande partie de l'essence; mais, ainsi que ces auteurs l'ont reconnu, ils ne sont pas les seuls et ne suffisent pas à en expliquer l'odeur.

En reprenant l'étude de cette essence, j'y ai reconnu, en effet, à côté des composants déjà signalés, une proportion assez notable de géraniol; cet alcool s'y rencontre en partie libre, et en partie à l'état d'éther, notamment d'éther acétique.

Le géraniol a été isolé par le procédé de Jacobsen (combinaison cristallisée avec le chlorure de calcium anhydre). L'acétate de géranyle, saponifié par la potasse alcoolique, puis soumis au même traitement, en fournit une nouvelle quantité. Le géraniol et son éther acétique jouent un certain rôle dans l'odeur du petit-grain; mais ils sont encore accompagnés d'autres principes oxygénés, sur lesquels je me propose de revenir ultérieurement, ainsi que sur les points sommairement indiqués dans cette note.

N° 101. — Sur un nouveau mode d'obtention du parfum des fleurs; par M. Jacques PASSY.

Les fleurs sont traitées à Grasse par deux procédés bien distincts.

La *macération* (rose, fleur d'oranger, etc.) consiste à plonger les fleurs dans la graisse fondue au bain-marie, puis à séparer mécaniquement la graisse chargée de parfum, ou pommade, du tourteau de fleurs. Le corps gras joue ici le rôle d'un dissolvant doué de qualités spéciales, sur lesquelles je ne m'étends pas ici.

L'*enfleurage* (jasmin, tubéreuse) consiste à étaler les fleurs sur des châssis couverts de graisse; à mesure que les fleurs se flétrissent, on les remplace par des fleurs fraîches, et l'on continue

(1) SEMMLER et TIEMANN, *D. ch. G.*, t. 25, p. 1180.

(2) BERTRAM et WAHLBAUM, *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 49, p. 590.

ainsi tant que dure la saison, soit deux ou trois mois. Cette diversité de procédés repose sur des remarques séculaires et qui, quoique d'une façon inconsciente, dirigent la pratique des parfumeurs.

On peut les formuler ainsi : les fleurs se divisent en deux catégories : les premières (rose, fleur d'oranger) contiennent leur parfum tout formé ou, tout au moins, une réserve notable de parfum ; on peut les traiter et on les traite en effet concurremment soit par la distillation, soit par les graisses à chaud, soit par les dissolvants volatils (éther, éthers de pétrole, etc.) ; ces procédés, qui sont des procédés d'*extraction*, donnent des résultats différents, mais positifs, parce qu'il y a dans ce cas du parfum à extraire.

Les secondes (jasmin, tubéreuse, etc.), qui forment la grande majorité, ne contiennent pas de parfum ou n'en contiennent qu'une quantité insignifiante. Ces fleurs sont traitées par l'enfleurage, qui respecte la vie de la fleur et se borne à recueillir à mesure le parfum résultant de l'activité vitale des cellules ; la quantité recueillie n'est limitée que par la survie de la fleur.

Ces remarques m'ont amené à imaginer le procédé suivant : on voit que le problème consiste à laisser vivre la fleur, tout en recueillant à mesure le parfum formé ; or, il existe un milieu presque aussi indifférent, aussi inoffensif que l'air, c'est l'eau ; les fleurs y sont immergées complètement et y séjournent un certain temps ; on remplace l'eau chargée de parfum par de nouvelle ; il suffit ensuite de l'épuiser par l'éther pour isoler le parfum. On peut prolonger la vie de la fleur en remplaçant l'eau pure par une solution saline de même pouvoir osmotique que le liquide aqueux imprégnant les tissus de la fleur.

J'ai essayé ce procédé avec succès sur un certain nombre de fleurs, et notamment sur le muguet.

N° 102. — Étude sur la chlorophylle ; par M. Jules STOKLASA,
professeur à l'École polytechnique tchèque, à Prague.

Si nous examinons les procès vitaux de la cellule végétale et si nous étudions la formation de la chlorophylle depuis le premier éveil de l'embryon à la vie et la formation des cotylédons verts, nous remarquons une analogie très évidente entre la lécithine et la chlorophylle, non seulement à la naissance, mais aussi à la décomposition (1). On a constaté, par des études sur le caractère et sur

(1) *Étude complète sur le rôle physiologique de la lécithine dans la plante ;*

la naissance de la chlorophylle dans la plante, qu'elle ne peut pas se former sans la lécithine. Sous l'influence de la radiation solaire, il se forme de la lécithine en même temps que de la chlorophylle ; la lécithine s'accumule dans les feuilles, dans lesquelles elle sert au développement de nouveaux organes riches en phosphore. Je ne puis mentionner ici d'autres analogies entre la chlorophylle et la lécithine dans les procès vitaux de l'organisme végétal, mais il est certain que les feuilles vertes, riches en grains de chlorophylle, contiennent en tout 40-60 0/0 d'acide phosphorique sous forme de lécithine et de chlorophylle. En effet, Hoppe-Seyler (2) a isolé la chlorophyllane et il y a trouvé la composition suivante :

C.....	73.345 %
H.....	9.725
Az.	5.685
P.....	1.380
Mg.....	0.340
O.....	9.525

Mais, par plusieurs procédés selon la méthode Hoppe-Seyler, je n'ai pas réussi à isoler la chlorophyllane de Hoppe-Seyler. Dans mes études sur les dérivés de la chlorophylle, j'ai vu qu'on ne peut considérer la chlorophylle autrement que comme de la lécithine, dans laquelle les acides gras sont substitués par l'acide chlorophyllanique (qui est un réel colorant vert). C'est pourquoi j'ai résolu d'isoler la chlorophylle en procédant comme s'il s'agissait d'avoir de la lécithine pure, et j'ai opéré comme il suit :

A peu près 8 kilogrammes d'herbe fraîche sont macérés à 50-60° C., premièrement et le mieux possible dans l'éther, puis dans l'alcool. On ajoute dès le commencement quelque peu de CaCO_3 pour que les acides organiques soient neutralisés. Les extraits alcooliques sont concentrés dans le vide à 40-50° C. et l'extrait concentré est mis à digérer dans l'éther. La solution éthérée est de nouveau concentrée, le résidu est repris par l'alcool, puis de cette solution additionnée d'eau selon la méthode de G. Kraus (3), on extrait à l'aide du benzène, la cyanophylle de Kraus. L'extrait vert

publiée dans les *Comptes rendus de l'Académie impériale des sciences de Vienne* et dans le *Bulletin de la Société chimique de Berlin*. Le résumé de cette étude a été publié dans les *Annales agronomiques* (n° 2, 1897) et dans la *Revue scientifique* (n° 8, 1897).

(2) HOPPE-SEYLER, *Zeitschrift für physiologische Chemie*, t. 3, p. 340; t. 4, p. 193; t. 5, p. 75.

(3) G. KRAUS, *Zur Kenntniss der Chlorophyllfarbstoffe und ihrer Verwandten*. Stuttgart, 1872.

foncé ainsi obtenu est dissous de nouveau dans l'alcool additionné d'eau et, à l'aide du benzène, la cyanophylle en est de nouveau extraite. Ce procédé est répété trois fois dans le but d'éliminer la xanthophylle. Enfin l'extrait vert foncé est dissous dans l'éther et agité avec de l'eau à laquelle on a ajouté du chlorure de sodium. De cette manière, l'éther se sépare très facilement de l'eau. La solution étherée est concentrée et le résidu épuisé par l'alcool. Par refroidissement, on a extrait de la solution alcoolique une matière cristallisée de couleur vert noirâtre et d'un brillant métallique. Cette matière est dissoute de nouveau dans l'alcool, et la solution ainsi obtenue est répartie sur quelques soucoupes de verre et dans des exsiccateurs, au-dessus de l'acide sulfurique. Il ne se forme pas de grands cristaux, mais des agrégats de matière cristallisée d'un brillant métallique et d'une couleur noir-verdâtre que j'ai soumis à l'analyse aussitôt après en avoir constaté le poids. L'analyse démontrait que cette matière contient 3,37 0/0 de phosphore. D'après la théorie, la lécithine, selon qu'elle contient le radical de l'acide oléique, margarique ou stéarique, exige 3,87 à 4,12 de phosphore. Il faut remarquer que cette matière se dissolvait dans l'alcool, le benzène et l'éther en une solution de belle couleur verte. Par cette analyse, nous voyons l'extraordinaire analogie au point de vue du pourcentage en phosphore entre la matière cristallisée trouvée et la lécithine. Par une analyse suivante à l'aide de Ba(OH)^2 , selon le mode de décomposition de Hoppe-Seyler, on a trouvé que cette matière renferme de la choline, de l'acide glycérophosphorique et quelques groupements d'acide chlorophyllanique, sur la définition desquels je reviendrai. Je nomme cette matière *chlorolécithine*; elle diffère clairement de la chlorophyllane de Hoppe-Seyler.

La chlorophyllane de Hoppe-Seyler contient 1,38 0/0 et la chlorolécithine trouvée par moi contient 3,37 0/0 de phosphore. D'après les résultats des analyses actuelles, on peut supposer que les acides gras dans la lécithine sont substitués par l'acide chlorophyllanique. Il n'y a plus de doute que, dans la molécule du grain de chlorolécithine, un certain groupe d'acide chlorophyllanique forme la partie colorée. Les résultats de mes observations continuelles démontrent qu'il est certain que l'origine de la chlorophylle dépend de la présence du phosphore. Sans le phosphore, il n'y aurait pas de lécithine, non plus que de chlorophylle.

Les essais physiologiques sur les végétaux dans les divers états de leur développement nous instruisent suffisamment sur le rôle de P^2O^5 dans l'origine de la chlorophylle, surtout les cultures dans

les solutions nutritives, où l'acide phosphorique est totalement absorbé.

Les feuilles jaunes, extraordinairement peu développées, renferment dans le mésophylle; dans les cellules en palissade, une faible quantité de grains de chlorophylle. Les feuilles, au lieu de grains de chlorophylle, contiennent de la xanthophylle. Moins la solution nutritive contient d'acide phosphorique, plus il est facile, par la méthode microchimique, de déceler la xanthophylle. [La séparation de la xanthophylle a été faite d'après la méthode de Molisch (*D. ch. G.*, Berlin 1896)].

Armand Gautier (1) et Molisch (2) affirment que la chlorophylle ne contient pas trace de fer. D'après nos analyses, je ne puis que confirmer la découverte des deux savants. Dans plusieurs analyses, je n'ai pas non plus trouvé de trace de fer dans la chlorolécithine. Donc, le phosphore et non le fer est la partie importante dans la formation de la chlorophylle. Le fer, que j'ai trouvé aussi dans l'organisme de la plante sous une forme masquée, et cela comme hématogène (3), remplit un rôle important dans le nucléus ou noyau cellulaire. Par mes expériences physiologiques, j'ai pu constater que non seulement sans le phosphore, mais aussi sans le fer, le noyau cellulaire ne se forme pas, tandis que le grain de chlorophylle ne renferme que du phosphore.

(Travail fait au laboratoire chimique de l'École polytechnique tchèque, à Prague.)

N° 103. — De la solubilité de la matière colorante rouge des vins et de la stérilisation des moûts de fruits; par M. A. ROSENSTIEHL.

On sait que la matière colorante rouge du raisin est contenue dans la pellicule du fruit, et que le jus lui-même est incolore dans la plupart des cépages; mais on retrouve plus tard la matière colorante dans le liquide fermenté, et l'on admet qu'elle est entrée en dissolution à la faveur de l'alcool formé pendant la fermentation.

I. — L'expérience suivante contredit cette interprétation; elle

(1) Armand GAUTIER, *Leçons de chimie biologique, normale et pathologique*. Paris, 1897.

(2) *Eisen und ihre Beziehungen zu der Pflanze* (Le fer et ses rapports avec les plantes). Iéna, 1892.

(3) J'ai réussi à isoler des feuilles de vigne et des graines de pois, l'hématogène d'une composition semblable à celui qu'a trouvé Bunge; il a donné le

montre que la matière colorante rouge, contenue dans la pellicule du raisin, est soluble dans le jus du fruit (1) sans l'intervention de l'alcool.

Du raisin est écrasé, et le tout : pulpe, pellicule et jus, est chauffé au bain-marie entre 45 et 70°. Sous l'influence de la chaleur, le jus se colore en rouge et la pellicule se décolore. La rapidité de la dissolution varie avec la température. A 45-50°, il faut de dix à vingt-quatre heures. A 70°, quatre à cinq heures suffisent. Mais déjà la matière colorante est altérée sensiblement, et au delà la couleur rouge vire au brun.

Le fait de la dissolution de la matière colorante du raisin, sous l'influence d'une chaleur modérée, prouve qu'elle existe à l'état soluble dans la pellicule ; si elle ne se dissout pas pendant l'opération du foulage, c'est qu'elle est protégée contre l'action du dissolvant par des enveloppes que la chaleur ou la fermentation viennent rompre ultérieurement.

II. — La solubilité de la matière colorante rouge des pellicules n'est pas un fait particulier au raisin. D'autres fruits à enveloppe rouge et à jus incolore présentent le même phénomène. Telles sont les fraises, les cerises rouges, les prunes et même les pêches et les abricots, qui, comme on le sait, ne possèdent de coloration que sur la portion du fruit exposée au soleil.

III. — Ces matières colorantes sont très fragiles. Elles sont non seulement très sensibles à l'action de la chaleur, mais le contact des métaux, tels que l'étain, le bronze et le laiton, leur est funeste. Et cependant ces métaux sont généralement fort peu attaqués par les liquides faiblement acides, comme le sont ces jus de fruits. Néanmoins il y a décoloration.

Le cuivre est celui des métaux usuels qui paraît avoir le moins d'action. Mais l'agent de décoloration le plus redoutable est l'air atmosphérique. Sous son influence la matière colorante devient insoluble, même dans le milieu fermenté, alors que l'action dissolvante de l'eau semblerait devoir être secondée par celle de l'alcool

nom d'hématogène à la protéide ferrugineuse de l'œuf. L'hématogène a cette composition :

C.....	42,11	Ph.....	5,19
H.....	6,08	Fe	0,29
Az.....	14,70	O.....	31,05
S.....	0,55		

(1) La prise de date de cette observation se trouve dans le brevet français n° 249317, du 30 juillet 1895.

formé aux dépens du sucre. Pasteur a d'ailleurs démontré que l'action de l'oxygène de l'air insolubilise la matière colorante rouge du vin et M. Martinand a fait la même démonstration sur des moûts — faiblement colorés d'ailleurs — tels qu'on les obtient par une forte pression exercée sur du raisin noir (*C. R.*, t. 120, p. 1427; t. 121, p. 503).

Cette instabilité ressort d'une manière frappante dans l'expérience qui suit : Un flacon est rempli de grains entiers de raisins noirs, puis fermé hermétiquement et chauffé à plusieurs reprises à 50°. Il n'y a d'air en présence que celui qui occupe l'intervalle des grains. Le raisin ne se trouve pas, en apparence, modifié par ce traitement.

Le contenu du flacon est ensuite écrasé et ensemené avec une levure. On constate que le liquide fermenté n'est pas coloré en rouge. Sous l'action de l'air, à une température peu élevée cependant, la matière colorante contenue dans la pellicule du raisin est devenue insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Le liquide fermenté possède, en outre, un goût déplaisant.

Les mêmes altérations s'observent, quoique à un degré moindre quand on écrase le raisin et qu'on le fait macérer à chaud au contact de l'air.

Le liquide se colore, il est vrai, en rouge, mais la matière colorante y est plutôt en suspension. Le liquide est opalin, et quand on le met en fermentation, le vin rouge que l'on en obtient est moins coloré que le vin témoin et on retrouve la matière colorante dans les lies. Mais si on a soin de faire la macération à l'abri de l'air, dans le vide ou dans un gaz inerte, tel que l'acide carbonique, on obtient un moût notablement plus coloré que le vin témoin, et d'une limpidité parfaite.

Un pareil moût donne un vin plus riche en couleur que celui fait avec le même raisin par les procédés traditionnels.

Mais il y a néanmoins élimination d'une partie de la matière colorante pendant la fermentation, d'où l'on pourrait conclure que la formation d'alcool diminue plutôt sa solubilité qu'elle ne l'augmente. Cette portion de matière colorante est d'une nuance plus violette que celle qui reste en dissolution.

IV. — L'exclusion de l'air est donc indispensable pour la conservation de la matière rouge du raisin et d'autres fruits à l'état soluble. Elle produit encore un autre effet remarquable. Elle conserve au moût la saveur agréable du jus de fruit frais, et on n'y trouve pas trace de cette modification qu'y apporte habituellement la chaleur et qui est connue sous le nom de « goût de cuit ».

Cette observation s'applique aussi bien au jus de raisin qu'au jus de pomme. Quand ces moûts sont saturés d'acide carbonique, on peut les chauffer longtemps et fréquemment à 45-55° sans qu'ils perdent rien de leur arôme caractéristique et agréable.

V. — Ces chauffages répétés, empruntés à la méthode de Tyndall, entraînent la stérilisation des moûts, quoiqu'ils soient faits à une température relativement basse de 45 à 50°, jusqu'à présent inusitée même en bactériologie (1).

Sous l'influence du milieu acide, de la privation d'oxygène libre et des variations de température, les ferments, les germes de moisissures et de bactéries qui survivent à ces traitements sont au moins mis dans l'impossibilité de nuire.

De fait, les moûts de raisin saturés d'acide carbonique, même quand ils n'ont été chauffés que trois fois à 50°, se conservent sans altération.

VI. — Ils se conservent non seulement en flacons, mais même dans la vaisselle vinnaire ordinaire. J'ai stérilisé du moût rouge en tonneaux de 225 litres pendant les vendanges de 1895.

J'en ai stérilisé dans des tonneaux de 500 litres aux dernières vendanges.

Les premiers ont été conservés jusqu'aux froids, pendant six semaines. Les seconds ont été conservés pendant un mois. On n'a mis fin à l'expérience dans les deux cas que parce qu'on a jugé la démonstration suffisante.

A l'ouverture des tonneaux, la surface du liquide était parfaitement nette, sans pellicules ni moisissures, et le moût avait conservé le goût agréable du raisin frais (2).

VII. — Les faits qui précèdent montrent la possibilité de préparer des moûts de raisin possédant une belle coloration rouge,

(1) Ces observations ont été appliquées à la conservation des substances alimentaires, et ont fait l'objet de brevets récents.

(2) Pour apprécier, comme je viens de le faire, les qualités organoleptiques de mes moûts, je ne me suis point fié à mon propre jugement. Des qualités de cette nature ne sont pas susceptibles de déterminations précises, et le chimiste doit se déclarer incompétent.

J'ai donc cru devoir consulter des personnes qui fussent, par la nature même de leurs occupations, autorisées à formuler une appréciation basée sur une longue expérience, et dont le jugement put être considéré comme une preuve aussi certaine que la constatation d'un fait scientifique.

Dans ce but, je me suis adressé à la chambre syndicale du commerce en gros des vins et spiritueux de Paris et du département de la Seine, et à M. Rocques, chimiste expert de la maison Félix Potin, à Paris.

Trois délégués de la chambre syndicale ont bien voulu se rendre à Saint-Denis le 28 novembre 1895, pour assister à l'ouverture de mes fûts et ils m'ont

plus riche que celle du vin obtenu par le procédé ordinaire avec le même fruit, résultat que les données de la science ne permettaient pas de prévoir.

Ils montrent en outre que l'on arrive à les conserver de même que les moûts d'autres fruits, tels que les pommes, par des procédés simples et économiques. On peut donc aborder maintenant, avec de nouvelles données, l'étude de la vinification et celle de la fabrication du cidre.

Déjà les essais que j'ai faits sur quelques hectolitres de moût rouge et sur du jus de pomme conservé sont encourageants.

De l'avis d'hommes compétents on peut prévoir pour les vins et les cidres ainsi préparés des plus-values rémunératrices.

Même quand la fermentation est jusqu'aux deux tiers terminée, il y a encore avantage à stériliser et à achever la fermentation avec des levures cultivées.

Le 23 septembre 1895, on reçut d'Aigues-Mortes un envoi de 471 kilogrammes de raisin d'Aramon. Par la température très élevée qui régnait alors, le raisin est arrivé en pleine fermentation et son moût renfermait déjà 7,3 0/0 d'alcool. Il ne restait plus que 89 grammes de glucose au litre. Néanmoins on en mit en conserve les deux tiers, tandis qu'un tiers fut abandonné à la fermentation commencée.

La partie conservée a été ensemencée avec de la levure cultivée le 27 novembre.

Voici la composition relative du moût et des deux vins qui en ont été obtenus :

	MOÛT à l'arrivée.	FERMENT brut.	FERMENT cultivé.
Alcool au litre.....	73	103	115
Sucre.....	86,6	non dosé	non dosé
Acide total.....	9	8,2	8,6
Acide fixe.....	6,3	4,8	3,9

l'acide est exprimé en acide tartrique.

laissé procès-verbal signé de leur visite. MM. Bissey, Leclerc et Meslé ont constaté par la vue et par la dégustation que ces moûts contenus dans des « bordelaises » avaient conservé leur couleur, leur bon goût et la netteté du jus frais de raisin.

De son côté, M. Rocques, dans sa lettre du 30 novembre 1895 formule ainsi son jugement : « Ce moût, renfermé dans un fût, était limpide, sa couleur était d'un beau rouge — un peu bleu — comme celle des vins nouveaux. Son goût était agréable, et on ne remarquait aucun goût de cuit ou de métal ».

On remarquera que le rendement en alcool est de 1 degré plus élevé pour le vin fait avec moût stérilisé et fermenté avec levure sélectionnée. Ce n'est pas là le seul avantage obtenu par le traitement auquel le vin a été soumis. Ce que l'analyse chimique ne peut constater, c'est la finesse de goût acquise ainsi par le vin (1). Mais on arrivera sans doute à faire mieux. La sélection des levures et leur culture n'ont été faites que sur des moûts artificiels.

Maintenant qu'il est possible, comme on l'a vu plus haut, de mettre en conserve des moûts, sans leur faire perdre aucune de leurs qualités organoleptiques, il est logique de reprendre ce travail avec le moût de même nature que celui qui devra être ultérieurement mis en fermentation avec la levure isolée. Ce point paraît d'autant plus important, qu'il arrive que des levures sélectionnées sur moûts artificiels, sont quelquefois sans action sur le moût naturel stérilisé.

Il ne suffit pas toutefois qu'une levure de vin provoque la fermentation. On lui demande davantage. On veut obtenir le maximum de rendement en alcool possédant le meilleur goût possible (2).

Or, l'on sait que la composition du milieu de culture exerce une influence marquée sur les produits de sécrétion des microbes. Déjà cette particularité est utilisée pour atténuer ou exciter la virulence des bacilles pathogènes.

De même on doit s'attendre à constater des faits semblables pour les levures à bouquet. Et c'est l'étude de ces modifications possibles qui forme le corollaire obligé du travail qui précède.

(1) Ce n'est pas un jugement personnel que j'exprime ici. Comme pour le moût j'ai cru devoir soumettre mes résultats à un spécialiste, afin de suppléer à l'insuffisance de l'analyse chimique, par l'avis compétent d'un homme dont le jugement fait foi dans les transactions journalières du commerce des vins. C'est M. Lachambeaudie, courtier gourmet à l'entrepôt de Bercy, qui a suivi mes expériences et dont l'avis m'a servi souvent de guide.

La plus-value estimée par M. Lachambeaudie fut estimée à 5 francs l'hectolitre.

« Il est d'un goût plus agréable et beaucoup plus ferme. » Avec les moûts mis en conserve avant toute fermentation, on a obtenu des vins auxquels l'expert a attribué des plus-values de 7 à 10 francs l'hectolitre. Ces chiffres ne sont cités que pour fixer les idées, et pour montrer que déjà à l'état actuel il y a progrès sur les procédés traditionnels. Ces essais n'ont été faits qu'avec des raisins donnant des vins valant de 12 à 18 francs l'hectolitre.

(2) Je dois à l'extrême obligeance de M. Kayser et Fernbach des levures de choix, préparées par eux, et qu'ils ont mis à ma disposition avec une libéralité dont je tiens à les remercier.

En résumé ce travail montre :

1° Que contrairement à ce qui était admis, la matière colorante rouge des pellicules de raisin et d'autres fruits est soluble déjà dans le jus non fermenté ;

2° Que l'action de l'air insolubilise la matière colorante par oxydation ;

3° Que l'action de l'air est en même temps l'une des causes de goût de cuit ;

4° Qu'en tenant compte de ces données on peut préparer des conserves de moûts possédant la couleur, la saveur, et l'arome des fruits à l'état frais ;

5° Que par l'action des ferments cultivés, ces moûts se transforment en vins et en cidres d'une qualité supérieure à ceux que donne le même fruit par les procédés usuels ;

6° Que c'est actuellement sur l'adaptation des levures aux cépages et sur la culture des levures à bouquets que devront porter les expériences, de manière à obtenir d'un moût donné le meilleur résultat possible.

En terminant qu'il me soit permis d'exprimer ma reconnaissance à M. Roux qui, en m'offrant l'hospitalité dans son laboratoire de l'Institut Pasteur, m'a donné le moyen de profiter de son enseignement et de ses conseils.

**N° 104. — Sur le ferment soluble oxydant de la casse des vins ;
par M. P. CAZENEUVE.**

La maladie des vins désignée sous le nom de casse a revêtu cette année un caractère de généralisation tel qu'elle a pu être parfaitement étudiée dans ses manifestations et ses causes sans risquer d'être confondue avec telle ou telle autre (1).

Le vin soutiré clair se trouble au bout de quelques heures exposé à l'air dans un récipient ouvert. On peut se rendre compte au microscope que ce changement d'aspect n'est pas dû à la prolifération des microorganismes. C'est la matière colorante, composé polyphénolique, et le tannin du vin sans doute qui s'insolubilisent et se précipitent.

Le phénomène s'accuse d'abord par la formation à la surface du vin, au contact de l'air, d'une pellicule irisée qui s'étend et fait tache d'huile. Un dépôt de matière colorante rouge, au bout de

(1) Dès 1894, M. Bouffard, professeur d'œnologie à l'École d'agriculture de Montpellier, a reconnu et bien décrit cette maladie dans le Midi sans en avoir étudié la cause immédiate.

quelques jours, se forme au fond du vase. Une partie reste en solution avec un aspect pelure d'oignon, comme dans un vin vieux. D'autres fois le vin prend l'aspect café au lait ; le dépôt de matière colorante est ocreux et la partie claire du vin est devenue couleur madère.

Ces aspects variés tiennent à la nature variable de la matière colorante ou des matières colorantes, suivant les cépages et suivant le degré de maturité plus ou moins avancé du raisin récolté.

En même temps que les matières tannantes se précipitent insolubles, l'acidité du vin diminue.

Voici les chiffres obtenus dans un cas :

	Avant la casse.	Après la casse.
Acidité en SO^4H^2 (par litre)	4,6	4,1

L'insolubilisation des matières tannantes, dont la réaction est acide, explique cette diminution de l'acidité.

L'alcool paraît subir une combustion partielle, mais il ne se forme ni aldéhyde ni acide acétique. Il paraît brûlé complètement avec dégagement d'acide carbonique.

Dans le phénomène de la casse, on constate d'ailleurs toujours un dégagement d'acide carbonique, dû également sans doute à la combustion d'autres éléments du vin.

Les éthers, les essences du vin qui donnent à cette boisson son bouquet sont également brûlés. Le vin prend l'odeur du vin cuit.

Nous n'avons pas recherché si l'acide tartrique, la glycérine subissent également un phénomène d'oxydation.

Quelle est la cause de cette combustion spontanée ? M. Gouiraud, à la suite d'expériences concluantes, a montré que la casse du vin paraît due à un ferment soluble et non à un microorganisme ; mais il n'a pas précisé la nature de ce ferment soluble et son rôle spécialement oxydant.

M. Armand Gautier estime qu'un microbe secréterait cette diastase ; mais il n'a pas encore institué les expériences nécessaires pour confirmer cette manière de voir.

M. G. Bertrand, qui a le premier appelé l'attention sur les ferments oxydants qui sont très répandus chez les êtres vivants et semblent jouer un rôle physiologique important jusqu'alors méconnu, a vu dans cet accident de la casse des vins un phénomène analogue à celui que produirait la *laccase* de l'arbre à laque, agissant cette fois sur la matière colorante du vin (1). Ajoutant de la

(1) Il est juste de rappeler à côté des beaux travaux de M. G. Bertrand ceux

laccase à des vins, M. G. Bertrand a déterminé artificiellement le phénomène de la casse semblable à celle spontanément développée.

Restait à isoler le ferment soluble des vins sujets à la casse et à vérifier inversement que ce ferment se comporte comme la laccase vis-à-vis des polyphénols.

C'est là l'objet de cette étude.

I. — Du vin subissant très rapidement le phénomène de la casse a été précipité par un excès d'alcool fort. Le précipité en partie gommeux a été repris par l'eau distillée qui a donné une solution opaline, d'ailleurs incolore. Un traitement nouveau par l'alcool donne un précipité sensiblement blanc qu'on recueille rapidement et qu'on fait dessécher dans le vide. Ce précipité est en grande partie constitué par la gomme du vin imprégnée d'oxydase (1).

C'est la solution aqueuse de ce précipité assurément impur, quoique très riche en oxydase, que nous avons expérimenté.

Nous avons fait en passant une remarque, c'est que cette solution gommeuse d'oxydase se modifie à l'air à tel point que l'alcool ne la précipite plus au bout d'un certain temps. La gomme paraît oxydée, comme ayant subi elle-même une transformation. Ce point-là mériterait d'être approfondi.

L'oxydase du vin présente les propriétés fondamentales de la laccase, bien qu'il soit prématuré de l'identifier avec ce ferment de l'arbre à laque. L'impossibilité où nous sommes actuellement d'isoler les ferments solubles à l'état de pureté, de manière à en étudier les constantes physiques et à en mesurer l'intensité chimique, laissera planer des doutes sur une complète identification.

L'oxydase du vin donc, isolée et en solution aqueuse, comme nous avons dit, n'est pas instantanément détruite à 65°, mais bien entre 70 à 75°. Elle agit sur le vin et les substances qu'elle oxyde à une température inférieure même à 0°.

Il n'en faudrait pas conclure qu'un vin sujet à la casse doive absolument être chauffé entre 70 et 75° pour devenir stable en présence de l'air. La proportion de ferment, le milieu plus ou moins

de M. Bourquelot qui a poursuivi, soit en collaboration avec M. Bertrand, soit seul, des recherches remarquables sur les ferments oxydants des champignons (*oxydases*).

(1) Dans deux notes consécutives, présentées à l'Académie des sciences sur cette oxydase, nous avons désigné ce ferment soluble oxydant retiré du vin par l'expression d'*œnoxydase* pour en rappeler l'origine. N'ayant pas trouvé de caractère distinctif avec la laccase, il nous paraît inutile de créer un néologisme qui, jusqu'à nouvel ordre, semblerait indiquer l'existence certaine d'un ferment nouveau.

acide ou alcoolique, la durée de la chauffe, sont autant de conditions qui peuvent favoriser la destruction du ferment à une température relativement inférieure.

L'oxydase du vin bleuit rapidement la teinture de gayac. Elle oxyde toutes les matières colorantes des vins des divers cépages ; mais les matières colorantes des vins d'Espagne et de Turquie sont plus résistantes que le principe colorant rouge des vins de pays.

L'oxydase du vin se comporte avec les polyphénols comme la laccase. Expérimentée sur la pyrocatéchine, la résorcine, l'hydroquinone, elle oxyde plus rapidement le corps *ortho* que le *para* et ce dernier que le *méta*. L'hydroquinone donne en solution à 1 0/0 une magnifique cristallisation de quinhidrone. Le pyrogallol donne régulièrement de la purpurogalline.

Il est intéressant, à ce propos, de rapprocher cette action sur le pyrogallol de la gomme du vin imprégnée d'oxydase de celle des gommes exotiques contenant également une oxydase. Ces dernières en solution ont été préconisées pour préparer la purpurogalline aux dépens du pyrogallol.

Les acides gallique, protocatéchique s'oxydent nettement, ainsi que l'hexaphénol et les amidophénols. La règle d'oxydabilité de ces corps, liée à leur constitution *ortho*, *méta* et *para* reconnue par M. G. Bertrand pour la laccase, se retrouve dans l'action de l'oxydase.

D'autre part, les agents chimiques phénoliques, qui passent pour conservateurs des vins, n'ont pas d'action atténuante ou annihilante. Le salicylate de soude, le sulfonaphtolate de chaux (asaprol ou abrastol), à la dose de 2 gr. par litre, n'empêchent pas l'action de l'oxydase sur le vin. Il est possible même que ces corps phénoliques subissent, comme les analogues, des transformations par oxydation, bien loin d'entraver l'action du ferment soluble. Nous n'avons pas étudié cette action possible.

Le phosphate tricalcique, le phosphate bicalcique, additionnés d'acide tartrique ou non dans la proportion d'un quart de leur poids, n'entravent pas ou entravent très faiblement l'action de l'oxydase sur le vin. L'expérience a été faite à la dose de 2 gr. de phosphates calciques par litre de vin. Comme le phosphatage avec addition d'acide tartrique a été préconisé contre la casse des vins, les résultats que j'ai obtenus prouvent péremptoirement ou que les vins traités renfermaient très peu d'oxydase, ou que la maladie dont ils étaient atteints n'était pas due à la présence d'une oxydase et mérite, par conséquent, d'être distinguée.

L'acide tartrique, le tannin ajouté au vin dans la proportion de

2 gr. par litre, ce qui est une quantité très élevée, n'empêchent nullement l'action de l'oxydase sur le vin.

L'alcool fort altère l'oxydase du vin comme beaucoup de ferments solubles. Dans la préparation, il faut donc éviter le contact prolongé qui modifierait considérablement l'activité du ferment. Mais l'alcool étendu comme il l'est dans la plupart des vins naturels n'a aucune action modificatrice, pas plus d'ailleurs que les autres éléments des vins naturels. Des vins mis en observation pendant huit mois et exposés à une température de 10 à 15°, à l'abri de l'air bien entendu, renfermaient, comme le premier jour, l'oxydase avec toute son activité.

De plus, le ferment oxydant agit en milieu neutre et en milieu alcalin aussi bien qu'en milieu acide. Il semble même qu'une légère alcalinité facilite son action.

Si maintenant le ferment se conserve longtemps au sein du vin avec toute son activité, il se détruit partiellement et progressivement au sein du vin exposé à l'air et subissant l'altération décrite. Cette destruction est toutefois très lente. Après un mois d'exposition à l'air d'un vin sans que les mycodermes étrangers s'y soient développés, une trace d'oxydase a été encore retrouvée.

L'acide sulfureux à doses très faibles empêche l'action de l'oxydase du vin. Dès 1894, M. Bouffard avait indiqué le *méchage* ou l'emploi de l'acide sulfureux comme un remède très efficace contre la casse. Une dose de 0^{re},01 à 0^{re},04 par litre préserve absolument le vin de cet accident et d'une façon durable.

Comment agit cet acide vis-à-vis du ferment ? Agit-il en préservant la matière colorante de toute oxydation, comme une solution de diamidophénol ou d'hydroquinone est préservée de l'oxydation à l'air par cet agent ? ou bien a-t-il une action propre sur le ferment ? Cette dernière hypothèse paraît vraisemblable, comme le prouve l'expérience suivante :

500 cc. de vin *très cassable* sont additionnés de 0,004 d'acide sulfureux. Nous précipitons par l'alcool fort en excès. Le précipité, lavé à l'alcool et recueilli sur un filtre, est abandonné quelques heures à l'air. Il ne renferme aucune trace d'acide sulfureux libre, entraîné d'ailleurs par l'alcool ou oxydé à l'air. Nous reprenons par l'eau ; la solution ne colore plus en bleu la teinture de gayac. Le même précipité, obtenu avec le même vin, non traité et exposé à l'air, dans les mêmes conditions, colore, au contraire, fortement en bleu la teinture réactif.

L'acide sulfureux a donc une action élective sur l'oxydase du vin, soit qu'il décompose cette dernière, soit qu'il contracte avec

elle une combinaison stable. D'ailleurs, un long courant d'air dans du vin *cassable*, additionné d'acide sulfureux à des doses très faibles (0,01 à 0,04 par litre), ne fait pas réapparaître les propriétés primitives du ferment. Cet acide a donc amené une modification profonde de l'oxydase.

Il serait très intéressant de vérifier si la laccase, qui a des propriétés tout à fait similaires avec celles de l'oxydase du vin, subit également l'action de l'acide sulfureux. Il serait même important, généralisant cet essai, de chercher si toutes les oxydases sont annihilées par l'influence de cet agent réducteur.

Cette action de l'acide sulfureux paraît d'autant plus spécifique vis-à-vis de l'oxydase du vin que tel autre agent réducteur, comme le formol, lequel passe d'ailleurs pour antifermentescible, ne paraît avoir aucune action.

L'expérience a été faite de la façon suivante :

0^{sr},04 de formol ont été ajoutés à 1 litre de vin se *cassant* facilement à l'air; 48 heures après, le vin exposé à l'air dans un vase à précipité était complètement cassé, c'est-à-dire que le vin était jaune et trouble comme du café au lait, avec l'odeur caractéristique de vin cuit. Le formol, à une dose où l'acide sulfureux est très actif, n'a eu aucune action sur l'oxydase. Cette expérience offre un intérêt d'autant plus grand que le formol se combine avec la matière colorante du vin comme avec les tannins d'ailleurs. Cet agent réducteur aurait pu, sans détruire le ferment oxydant, paralyser du moins son action par suite de la combinaison contractée. Il n'en a rien été. La matière colorante a continué à jaunir et s'est précipitée. Un vin indemne de toute oxydase a donné, dans les mêmes conditions, un trouble avec le formol, par suite de la combinaison formée avec la matière colorante. Mais ce trouble est détruit par addition de 5 gouttes d'acide sulfurique concentré à 10 cc. du vin formolisé. Le vin redevient brillant avec sa couleur primitive; il a d'ailleurs conservé tout son bouquet. Le vin cassé reste, au contraire, trouble, malgré l'addition d'acide sulfurique. La confusion n'est pas possible. D'ailleurs, le vin cassé, malgré le formol, a perdu son bouquet et présente l'odeur de vin cuit caractéristique. Bien qu'une trace de formol trouble un vin rouge, il est donc facile, à ces divers caractères, de distinguer le phénomène de la *casse* ou combustion spontanée du vin de la précipitation de la matière colorante occasionnée par le formol lui-même.

Nous avons expérimenté également l'action de l'air ozonisé ou non sur l'oxydase du vin.

Un courant d'air atmosphérique dans un vin chargé d'oxydase

ne hâte pas l'action de cette dernière. Autrement dit, du vin simplement exposé à l'air subit l'action du ferment aussi rapidement que par une aération exagérée. Cette action du ferment dans des conditions de température déterminées est fonction du temps.

L'excès d'oxygène ne suractive pas davantage l'action d'une oxydase qu'un excès d'eau ne hâte l'action d'un ferment hydratant.

Nous avons constaté également qu'un courant d'air ozonisé ni ne hâte ni ne retarde le phénomène. Autrement dit, l'oxydase du vin n'utilise pas l'ozone, et ce dernier inversement n'a aucune action destructive sur le ferment.

N° 77. — Sur la réaction de Schiff appliquée à la fuchsine acide;
par **M. Léon LEFÈVRE.**

M. Cazeeneuve (*Bull.*, 1897, t. 17, p. 196), dans sa réponse à ma note (*Bull.*, 1896, t. 15, p. 1169), me paraît être à côté de la question. Quel est le point précis du débat? Celui-ci :

M. Cazeeneuve (*Bull.*, 1896, t. 15, p. 724), en se plaçant dans des conditions particulières, a constaté que la fuchsine *S* décolorée par SO_2 , ne se recolore pas par les aldéhydes (réaction Schiff), et il en a conclu à « l'inaptitude de la rosaniline sulfonique à se colorer en présence des aldéhydes ».

J'ai montré que cette conclusion était inexacte, et qu'en se plaçant dans les conditions ordinaires, les aldéhydes recoloraient (plus lentement qu'avec la fuchsine non sulfonée) la fuchsine sulfonique décolorée par SO_2 . La réussite de la réaction dépend uniquement des quantités des corps mis en présence.

Réduite à cette proportion, la question est très claire. M. Cazeeneuve a tiré d'une expérience exacte une conclusion qui ne l'est pas; cela peut arriver à tout le monde.

(École polytechnique, laboratoire de M. Grimaux.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Détails sur la méthode suivie dans les recherches cryoscopiques précises; F.-M. RAOULT (*C. R.*, t. 124, p. 851; 20 avril 1897). — L'auteur donne des détails sur la façon dont il convient d'opérer pour éviter l'erreur provenant de l'influence du réfrigé-

rant sur la T. de congélation d'une dissolution. Il décrit les moyens qu'il emploie pour connaître d'avance, et dans chaque cas particulier, l'excès de la T. convergente sur celle du bain. Il fait, de plus, remarquer que les variations accidentelles du zéro du thermomètre sont continuelles et peuvent atteindre plusieurs millièmes de degré en un jour ou même en quelques heures. Ainsi, si après une journée de travail à 0°, le thermomètre reste suspendu dans le laboratoire à la température de 15°, ce thermomètre monte, pendant la nuit, d'environ 0°,032; il baisse irrégulièrement de la même quantité du matin au soir si, le jour suivant, il sert de nouveau à des expériences de congélation de l'eau. On devra donc conserver le thermomètre à 0° dans une glacière pendant le temps qu'il n'est pas utilisé dans le cryoscope. Une perturbation thermométrique qui ne peut être évitée est celle qui résulte de l'action de la pression atmosphérique agissant sur le réservoir et qui, pour une variation de pression de 1 millimètre, déplace le zéro de 0°,000184.

G. ANDRÉ.

Sur un nouvel oxyde de phosphore, l'oxyde phosphoreux P^2O ; A. BESSON (*C. R.*, t. 124, p. 763; 5.4.97). — Le gaz PH^3 réagit sur le chlorure de phosphoryle $POCl^3$ en présence d'une petite quantité de HBr . Il se dégage HCl et il prend naissance un corps jaune rougeâtre. L'auteur, pour se procurer facilement ce dernier composé, dissout HBr dans $POCl^3$ bien refroidi et fait ensuite passer dans le liquide un courant de PH^3 . Le corps PH^4Br se condense sous forme d'un solide blanc; quand on chauffe ensuite peu à peu au B. M. en vase clos, ce dernier change de teinte et devient jaune rougeâtre. A l'ouverture du tube, il se dégage et abandonne HCl et HBr . Le solide jaune rougeâtre répond à la formule P^2O , il se forme en vertu de l'équation $POCl^3 + PH^4Br = 3HCl + HBr + P^2O$; HBr n'est qu'un intermédiaire nécessaire pour que la réaction $POCl^3 + PH^3 = P^2O + 3HCl$ puisse s'accomplir. Ce composé, P^2O , purifié par CS^2 et séché dans le vide, puis à 100°, est pulvérulent, jaune rougeâtre, léger, stable même au delà de 100°. A 135° dans le vide, il perd de l'O. Combustible quand on l'enflamme à l'air, il réagit, à la façon de P, sur l'ac. nitrique concentré. P^2O pourrait être envisagé comme un anhydride de l'ac. hypophosphoreux: $P^2O + 3H^2O = 2(PO^2H^3)$, cependant il ne s'hydrate ni en présence de l'eau, ni en présence des alcalis à froid. A 100°, en tube scellé et en présence de l'eau, il ne se fait pas davantage d'ac. hypophosphoreux; à 130-140° même résultat.

G. ANDRÉ.

Sur la séparation du chlore et du brome; H. BAUBIGNY et P. RIVALS (*C. R.*, t. 124, p. 859; 20 avril 1897). — Péan de Saint-Gilles a montré que si on traite un mélange de chlorure, bromure, iodure alcalins, en liqueur neutre ou alcaline, par un excès de permanganate de potassium, l'iode seul est oxydé en totalité, les chlorure et bromure restant inaltérés, même à 100°. Or, les auteurs ont constaté que, en ce qui concerne un mélange de chlorure et bromure cuivriques, l'emploi de KMnO_4 permet de décomposer le bromure seul avec mise en liberté de Br. En opérant en solution étendue, l'oxydation se limite alors à l'un des acides.

G. ANDRÉ.

Sur les conditions de la combinaison directe du soufre et de l'hydrogène; H. PÉLABON (*C. R.*, t. 124, p. 686; 29.3.97). — Vers 440°, H chauffé en vase clos avec S fournit H_2S ; la combinaison n'est pas totale puisque ce dernier gaz est dissociable à cette température. L'expérience a montré à l'auteur que H peut encore s'unir à S tant que la T. n'est pas à 215° environ. Entre 215 et 350°, la combinaison est encore limitée, mais elle ne l'est pas par la réaction inverse, puisque H_2S n'est pas décomposé par la chaleur entre ces limites de température. Quand on étudie la façon dont varie la quantité de H_2S produite lorsqu'on modifie la T, il faut remarquer que la masse de H_2S renfermée dans le tube après refroidissement se compose de la quantité de H_2S que le tube contient à la température de l'expérience et, de plus, de la quantité de ce gaz que S a laissé dégager en se solidifiant, ainsi qu'il résulte d'expériences antérieures de l'auteur. La composition finale du mélange gazeux doit donc dépendre de la masse de S employée. H_2S y sera d'autant plus grand que la masse de S sera plus considérable : l'expérience vérifie ces conclusions. La composition du mélange gazeux, après refroidissement, se rapprochera d'autant plus de celle du mélange pris à la température de l'expérience que la masse du S sera plus faible. — En employant des masses très faibles de S, on trouve que : la combinaison directe de H et S s'effectue d'autant plus vite que la température est plus élevée, que la quantité maxima de H_2S qui peut se former à une température déterminée croît d'une façon très régulière avec T, enfin qu'à partir de 440° on arrive à la même limite en partant, soit de S et de H, soit de H_2S pur.

G. ANDRÉ.

De l'action d'une haute température sur les sulfures de cuivre, bismuth, argent, étain, nickel, cobalt; A. MOURLOT

(*C. R.*, t. 124, p. 768; 5.4.97). — A la température du four électrique, on peut désulfurer complètement les sulfures de bismuth et de cuivre, ce dernier plus difficilement; le sulfure d'argent renferme, après chauffage, quelques traces de soufre. Co et Ni donnent naissance à des sulfures relativement stables CoS et Ni_3S lesquels produisent des fontes renfermant encore des traces de S. Le sulfure d'étain subit une volatilisation partielle et fournit un culot à texture cristalline de protosulfure. Il se rapproche ainsi des sulfures de zinc, cadmium, aluminium, stables à haute température.

G. ANDRÉ.

Sur la formation du cyanure d'ammonium et sa fabrication ; Denis LANCE (*C. R.*, t. 124, p. 819; 12.4.97). — Si on fait passer à une vitesse moyenne de 1 litre à l'heure AzH_3 sur une colonne de charbon de 0^m,20 de longueur, chauffée entre 1000 et 1100°, il se forme toujours du cyanure d'ammonium et, à 1 mol. d'acide cyanhydrique, correspond toujours 1 mol. d'ammoniaque. Le rendement en cyanogène est maximum pour cette température, Az combiné sous cette forme répondant alors à 25 0/0 de l'Az contenu dans AzH_3 . Mais ce rendement en cyanogène est plus considérable par l'emploi d'un mélange d' AzH_3 , Az et H. Il est maximum, pour une température de 1100° et lorsque les gaz sont dans les rapports suivants : $\text{AzH}_3 = 1/26$ du mélange formé de 1 d'Az et de 10 d'H. Dans ce dernier cas, il y a au moins 70 0/0 de l'azote du cyanure d'ammonium qui est emprunté à l'Az libre du mélange, c'est-à-dire à l'Az de l'air.

G. ANDRÉ.

Sur le chlorure de métastannyle ; R. ENGEL (*C. R.*, t. 124, p. 765; 5 avril 1897). — Les caractères analytiques du chlorure stannique sont différents suivant qu'on opère sur une solution récente de SnCl_4 anhydre (solution de l' α -chlorure) ou sur une solution ancienne ou provenant de l'action de HCl sur l'acide métastannique (solution du β -chlorure). M. Schützenberger considère le β -chlorure comme une chlorhydrine de l'acide métastannique; c'est ce que confirment les recherches de l'auteur. En réalité, il existe deux β -chlorures distincts auxquels répondent deux acides métastanniques distincts. L'un de ces β -chlorures se prépare par l'action de HCl sur l'acide métastannique (produit de l'attaque de AzO_3H par l'étain). La masse gommeuse ainsi obtenue, étendue d'eau, filtrée, est additionnée de son volume de HCl. Le précipité blanc, amorphe qui prend naissance est séché dans le vide après lavage. Il se dissout dans peu d'eau et dans l'alcool absolu, HCl

en excès le précipite. La solution aqueuse concentrée donne, avec un excès d'eau, un précipité gélatineux. Le chlorure a pour formule $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{II}}\text{Cl}^{\text{II}} \cdot 4\text{H}^{\text{II}}\text{O}$ et le corps résultant de son hydrolyse $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{II}}\text{H}^{\text{II}} \cdot 4\text{H}^{\text{II}}\text{O}$ (acide méta de Fremy). Ce dernier se transforme en chlorure d'après l'équation $\text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{II}}\text{H}^{\text{II}} + 2\text{HCl} = \text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{II}}\text{Cl}^{\text{II}} + 2\text{H}^{\text{II}}\text{O}$; c'est le chlorure de métastannyle. Le chlorure stannique en solution étendue donne lentement du chlorure de métastannyle d'où le changement dans les réactions que présentent les solutions anciennes : $5\text{SnCl}^{\text{IV}} + 9\text{H}^{\text{II}}\text{O} = \text{Sn}^{\text{V}}\text{O}^{\text{II}}\text{Cl}^{\text{II}} + 18\text{HCl}$. — Les oxychlorures stanniques ne sont pas précipités par HCl de leurs solutions, le métachlorure n'est donc pas un oxychlorure. Ce dernier, en solution dans HCl, n'a pas les mêmes réactions analytiques que le chlorure stannique, il n'est pas précipité de ses solutions par $\text{SO}^{\text{IV}}\text{H}^{\text{II}}$ étendu.

G. ANDRÉ.

Sur les chlorobromures stanniques; A. BESSON (*C. R.*, t. 124, p. 683; 29 mars 1897). — Ces composés se forment simultanément : 1° sous l'action lente de HBr sec sur SnCl^{IV} avec départ de HCl; HBr doit traverser bulle à bulle le chlorure stannique maintenu au-dessous de 0°; 2° dans l'action de Br sec sur SnCl^{IV} anhydre, en présence d'un liquide inerte, tel que CCl^{IV} qui ne dissout pas SnCl^{IV} , mais qui dissout les chlorobromures formés. On fractionne sous pression très réduite et on achève la purification par des solidifications fractionnées. — Le chlorobromure $\text{SnCl}^{\text{IV}}\text{Br}$ est un liquide incolore qui distille au voisinage de 50° sous 3 cent., fond vers — 31°, $D = 2,51$ à 13°. Le chlorobromure $\text{SnCl}^{\text{IV}}\text{Br}^{\text{II}}$ distille vers 65°, sous 3 cent., fond vers — 20°, $D = 2,82$ à 13°. Le chlorobromure $\text{SnCl}^{\text{IV}}\text{Br}^{\text{III}}$, le plus facile à obtenir des trois par solidifications fractionnées du résidu de la distillation des deux premiers, distille vers 73° sous 3 cent., fond à + 1°, $D = 3,12$ à 13°.

G. ANDRÉ.

Séparation du nickel d'avec le cobalt et le fer et du cobalt d'avec l'aluminium; E. PINERUA (*C. R.*, t. 124, p. 862; 20 avril 1897). — La séparation du nickel et du cobalt peut être effectuée en s'appuyant sur l'insolubilité de NiCl^{II} dans de l'éther saturé de HCl à basse température; CoCl^{II} et $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}^{\text{II}}$ se dissolvent facilement dans ce réactif. L'application de ce procédé montre que la plupart des chlorures de nickel et de cobalt du commerce ne sont pas purs; celui de cobalt renfermant Ni et Fe, celui de Ni renfermant Co et Fe. L'auteur, d'accord en cela avec beaucoup d'expérimentateurs,

pense que Co et Ni contiennent probablement des éléments encore inconnus.

Ce même procédé permet de séparer Co de Al, Al^3Cl^6 étant, comme $NiCl^2$, insoluble dans l'éther saturé de HCl. G. ANDRÉ.

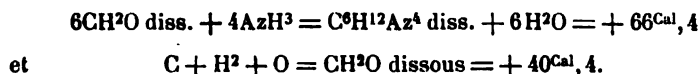
Sur la transformation du diamant en graphite dans le tube de Crookes; H. MOISSAN (*C. R.*, t. 124, p. 653; 29 mars 1897). — Le diamant, soumis au *bombardement* dans un tube de Crookes, perd son éclat et se recouvre d'une couche noirâtre. M. Moissan ayant soumis un de ces diamants à l'action du mélange de chlorate de potassium et d'acide nitrique, montre que la variété de carbone qui recouvre le diamant est du graphite. Après quatre attaques par le mélange précédent, le diamant n'est pas encore transparent, il est recouvert d'un voile brun marron; une transparence parfaite ne peut être obtenue qu'en réitérant les attaques au chlorate. — La température obtenue dans le bombardement doit être extrêmement élevée; d'ailleurs, plus le graphite a été porté à une température haute et plus il résiste à l'oxydation. G. ANDRÉ.

Préparation de carbure de sodium et de l'acétylène monosodé; Camille MATIGNON (*C. R.*, t. 124, p. 775; 5 avril 1897). — Entre sa température de fusion et 190° , Na décompose l'acétylène en donnant $C^2H^2 + Na = C^2HNa + H$. Au-dessus de 210° , on obtient le carbure C^2Na^2 ; à partir de $210-220^\circ$, C^2HNa se décompose ainsi: $2C^2HNa = C^2Na^2 + C^2H^2$; dans les mêmes conditions de température, Na, agissant sur C^2HNa , donne $C^2HNa + Na = C^2Na^2 + H$. Voici donc comment il convient de préparer l'acétylène monosodé et le carbure de sodium: l'acétylène monosodé s'obtiendra en faisant passer C^2H^2 pur et sec sur Na contenu dans un ballon maintenu dans un bain d'huile dont on élève progressivement la température; dès que Na fond, on agite le ballon et la réaction a lieu régulièrement. La température du bain est maintenue à 180° . Le résultat final est une poudre blanche et homogène. — Le carbure de Na se prépare de même, mais on porte le bain à 220° et on en maintient la température entre 220 et 230° . Le carbure monosodé se décompose en présence de Na ou sous l'influence de la chaleur seule. G. ANDRÉ.

Préparation du carbure de fer par union directe du métal et du carbone; H. MOISSAN (*C. R.*, t. 124, p. 716; 5 avril 1897). — Lorsqu'on fond du fer de Suède ou du fer pur, préparé par réduction de l'oxyde, en présence de charbon de sucre, dans le four

électrique, on voit que la masse devient d'autant plus visqueuse que la température s'élève davantage. Après refroidissement, on constate que cette masse renferme des crist. de graphite et seulement 1 0/0 de carbone combiné; Ni se comporte de même. En refroidissant brusquement dans l'eau le produit de la chauffe, vers 3000°, de 500 grammes de fer dans un creuset de charbon qui fournit le carbone nécessaire, on obtient une fonte très dure, cassante, crist., renfermant 3 à 4 0/0 de C combiné, sans trace de graphite. On purifie ce carbure en attaquant le culot par les acides étendus, puis, pour enlever le carbone libre et les carbures d'hydrogène, on soumet ensuite le carbure impur à l'action de l'acide nitrique fumant à 35°. La formule du carbure qui reste est CFe^3 . Ce composé est blanc; $D = 7,07$, attaquant à l'air humide en présence de CO^2 . En poudre fine, il peut prendre feu dans l'air même au-dessous de 150°; il brûle dans Cl et S. HCl étendu, chauffé en tube scellé avec le carbure, donne un mélange d'H et CH^4 . Ce carbure est identique à celui qu'on retire de l'acier. Il semble se former à une température très élevée et se décompose progressivement par un abaissement de température. G. ANDRÉ.

Chaleurs de formation de l'aldéhyde formique dissous et gazeux; Marcel DELÉPINE (*C. R.*, t. 124; p. 816; 12.4.97). — Pour mesurer la chaleur de formation de l'aldéhyde méthylique, l'auteur est parti de la réaction qui transforme cette aldéhyde en hexaméthylèneamine $6\text{CH}^2\text{O} + 4\text{AzH}^3 = \text{C}^6\text{H}^{12}\text{Az}^4 + 6\text{H}^2\text{O}$; la chaleur de formation de l'hexaméthylèneamine étant connue et égale à $-21\text{Cal},9$ (dissous). On trouve ainsi :



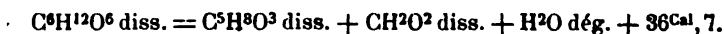
La chaleur de formation, à partir des éléments, de l'aldéhyde formique à l'état gazeux est de $+25\text{Cal},4$. La valeur homologue déduite de la chaleur de formation de l'aldéhyde ordinaire à l'état de gaz serait : $+51\text{Cal},4 - 5,7 = 45\text{Cal},4$. Le premier terme de la série offre donc une anomalie analogue à celle existant entre les acides acétique et formique, il renferme une réserve d'énergie qui se manifeste dans les combinaisons ultérieures et les polymérisations, comme M. Berthelot l'a montré. G. ANDRÉ.

Action du brome et de l'acide bromhydrique sur l'acétate d'éthyle; Boleslas EPSTEIN (*C. R.*, t. 124, p. 688; 29.4.97). —

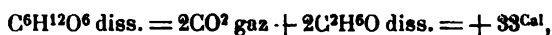
En chauffant à 180-200° 1 mol. Br et 1 mol. de monobromopropionate d'éthyle, il se dégage, à l'ouverture des tubes, beaucoup de HBr; la distillation fractionnée fournit : du bromure d'éthyle, du bibromopropionate d'éthyle et de l'acide bibromopropionique. En chauffant 1 mol. Br et 1 mol. d'acétate d'éthyle, on trouve, contrairement à ce qu'avait observé M. Crafts, beaucoup de HBr et le liquide renferme du bromure d'éthyle et de l'acide monobromacétique sans éther bromacétique.

G. ANDRÉ.

Sur les transformations des sucres et sur l'acide lévulique; BERTHELOT et ANDRÉ (C. R., t. 124, p. 645; 29.3.97). — Les auteurs ont comparé les quantités de chaleur dégagées dans les différentes réactions du dédoublement du glucose. Sous l'influence des acides étendus, le glucose se décompose en acide lévulique, ac. formique et eau. La chaleur de formation de l'acide lévulique liquide répond à +167^{Cal},9 à partir des éléments, celle de l'anhydride lévulique, C⁵H⁶O³, à 79^{Cal}. En ajoutant à ce dernier chiffre la chaleur de formation de l'eau liquide +69^{Cal}, on trouve 148^{Cal}. Ce nombre comparé à 167^{Cal},9 donne, pour la chaleur dégagée par l'hydratation de l'anhydride, +19^{Cal},9. Cette valeur est supérieure à la chaleur d'hydratation de la plupart des anhydrides organiques. D'après cela, on aura :



La transformation du glucose en alcool donne :



La transformation du glucose en acide lactique donne :



Ces trois dédoublements du glucose répondent donc à des valeurs thermiques voisines; ces réactions sont, de plus, exothermiques.

La synthèse du glucose au moyen de l'aldéhyde méthylque : $6CH^2O \text{ diss.} = C^6H^{12}O^6 \text{ diss.}$ dégagerait +57^{Cal},6. Le dédoublement du glucose en aldéhyde méthylque serait donc endothermique; on voit que ce dédoublement contraste avec ceux développés plus haut lesquels sont exothermiques. On peut donc penser avec raison que la molécule de glucose, engendrée au moyen de groupements aldéhydiques, se comporte comme un molécule éminemment mobile, capable de se scinder facilement, et dans le voisinage de la température ordinaire, en plusieurs sens différents : la réaction qu; s'accomplit dépend de l'agent déterminant mis en jeu et des com-

binaisons transitoires dont il devient l'intermédiaire. Ces réactions s'accomplissent par des agents purement chimiques. G. ANDRÉ.

Combinaisons du gaz ammoniac et de la méthylamine avec les sels haloïdes du lithium; J. BONNEFOI (*C. R.*, t. 124, p. 771; 5 avril 1897). — I. Chlorures de lithium ammoniacaux. A — 18°, LiCl pur et sec absorbe 4 mol. AzH^3 (tension de dissociation, 760 mm. à 13°, 3.). A + 18°, LiCl absorbe seulement 3 mol. AzH^3 (tension de dissociation, 760 mm. à 57°, 5). A + 63°, c'est le composé $\text{LiCl} \cdot 2\text{AzH}^3$ qui se forme, à + 85° $\text{LiCl} \cdot \text{AzH}^3$. — II. L'auteur a trouvé que $\text{LiCl sol.} + 3\text{AzH}^3$ gaz dégage + 34 cal, 46, soit 11 cal, 48 en moyenne pour AzH^3 . $\text{LiCl sol.} + 2\text{AzH}^3$ gaz dégage + 29 cal, 36, soit 11 cal, 68 en moyenne pour AzH^3 . Pour passer de $\text{LiCl} \cdot 2\text{AzH}^3$ à $\text{LiCl} \cdot 3\text{AzH}^3$, la troisième molécule de AzH^3 dégage 34 cal, 46 — 29 cal, 36, 11 cal, 10. Si on applique à ce cas la formule de Clapeyron, on obtient 11 cal, 09 pour chaleur moyenne de fixation de AzH^3 . — III. L'auteur a obtenu à 0° un composé de chlorure de lithium avec la méthylamine $\text{LiCl} \cdot 4\text{AzH}^2 \cdot \text{CH}^3$ (tension de dissociation, à 30° = 760 mm.). — IV. A — 18°, le bromure de lithium fournit la combinaison $\text{LiBr} \cdot 4\text{AzH}^3$ (tension de dissociation, à 63° = 763 mm.). G. ANDRÉ.

Action du tannin et de l'acide gallique sur quelques alcaloïdes; OECHSNER DE CONINCK (*C. R.*, t. 124, p. 773; 5.4.97). —

Une solution alcoolique ou étherée de nicotine, additionnée de tannin sec, ne donne pas de précipité. Le tannin dissous dans l'eau précipite la nicotine pure, en solution alcoolique il précipite une solution alcoolique de nicotine. L'acide gallique ne donne rien avec la nicotine pure; celle-ci étant dissoute dans l'eau, il ne se fait pas de précipité, mais, à l'air, une coloration rouge orangé foncé. Le tannin et l'acide gallique secs ne donnent rien avec la nicotine pure ou dissoute dans l'eau. Le tannin dissous dans l'eau précipite immédiatement la nicotine pure; le tannin dissous dans l'alcool ou l'éther précipite la nicotine dissoute dans ces deux solvants.

G. ANDRÉ.

Sur la cholestérine; Ch. CLOEZ (*C. R.*, t. 124, p. 864; 20 avril 1897). — La cholestérine $\text{C}^{26}\text{H}^{44}\text{O}$ s'unit au brome pour donner le bromure $\text{C}^{26}\text{H}^{44}\text{OBr}^2$. L'auteur a isolé, par l'action du brome sur la cholestérine, un produit répondant à la formule $\text{C}^{26}\text{H}^{44}\text{OBr}$. Ce produit, dont la formule doit être doublée, répond à la combinaison de 1 mol. de bibromure $\text{C}^{26}\text{H}^{44}\text{OBr}^2$ avec 1 mol. de cholestérine, soit : $\text{C}^{26}\text{H}^{44}\text{OBr}^2 + \text{C}^{26}\text{H}^{44}\text{O}$. Les solvants habituels ne peuvent

dédoubler cette combinaison, mais celle-ci peut se préparer synthétiquement par l'union de 1 mol. de bibromure dissous dans CS_2 avec 1 mol. de cholestérine dissoute dans ce même solvant.

G. ANDRÉ.

Sur des matières grasses trouvées dans des tombes égyptiennes d'Abydos ; C. FRIEDEL (*C. R.*, t. 124, p. 648 ; 29.3.97).

— L'auteur a examiné une masse poreuse, grenue, brun clair ayant encore la forme du vase qui l'avait contenue. Cette masse abandonnée à l'eau une petite quantité d'une matière à réaction acide. La partie insoluble dans l'eau se dissout dans l'alcool. Il s'agit d'une matière grasse, fortement saponifiée pendant sa longue conservation (plus de moitié) de laquelle on a isolé de l'acide palmitique. Le départ de la glycérine résulterait sans doute d'une oxydation par l'air, s'exerçant de préférence sur la glycérine. La partie soluble dans l'eau de la masse primitive (3 0/0) représente un mélange d'acides azélaïque et pimélique ; ce sont les mêmes acides qui se forment dans l'oxydation des acides gras par l'acide azotique. L'oxydation lente par l'air a donc produit un effet analogue à cette oxydation violente, en même temps que disparaissait une forte dose de glycérine. La matière grasse primitive semble donc être de l'huile de palme. Elle était entourée d'une couche de matière noire, presque complètement soluble dans la potasse, re-précipitable par un acide et laissant à l'incinération 5 0/0 de cendres. Cette matière noire est évidemment le produit de transformation d'une couche de résine ayant servi à enduire le vase. Un deuxième échantillon de matière grasse consistait en un mélange d'un glycéride fortement saponifié et d'ac. stéarique (suif de bœuf ou de mouton). Un troisième échantillon représentait un mélange d'un glycéride (41 0/0) et d'acide palmitique. Un quatrième échantillon, de caractères très différents de ceux des trois premiers, consistait en une masse d'un brun jaunâtre clair, poreuse, légère, laissant beaucoup de cendres par le chauffage. L'examen microscopique a montré qu'on avait affaire vraisemblablement à des gâteaux au raisin placés dans les tombes et dont une grande partie de la matière organique avait été détruite par combustion lente.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 30 AVRIL 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. JOANIN (Albert), 4, rue Léopold-Robert;

M. PICOT-LA-BEAUME, 61, rue Madame;

M. BORDÉ (Paul), ingénieur-opticien, 29, boulevard Haussmann.

Est nommé membre non résident :

M. STOKLASA, professeur de chimie à l'École polytechnique tchèque, à Prague.

Est proposé pour être membre résident :

M. DEBIERNE, 19, rue de Savoie, présenté par MM. FRIEDEL et CH. COMBES.

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. TASSOS D. ARGYROPOULOS, pharmacien de 1^{re} classe, à Smyrne, présenté par MM. BÉHAL et ESMÉNARD.

M. J.-B. ALOY, préparateur à la Faculté des sciences de Toulouse, présenté par MM. SABATIER et TANRET.

M. E. ROCA, ingénieur civil, à Castelnaudary, présenté par MM. SABATIER et TANRET.

M. MUTTELET (Fernand) a déposé un pli cacheté à la date du 22 avril.

La Société a reçu une invitation à assister à l'inauguration du monument élevé à Stas, qui aura lieu le 11 mai à 4 heures, dans le jardin du Palais des Académies.

La Société a reçu :

Les *Principes de chimie* de M. Dimitri Mendéléeff;

Le fascicule 31 du deuxième supplément au *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*;

Le premier volume du *Traité élémentaire de mécanique chimique fondée sur la thermodynamique* de M. P. Duhem;

Les *Théories physico-chimiques*, par M. A. Reychler;

La *Statistique des sociétés savantes ayant leur siège à Paris*.

M. LE CHATELIER lit le rapport de la Commission des finances dont on adopte les conclusions.

Sur la proposition de M. FRIEDEL, la Société vote par acclamation des félicitations à M. Béhal.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 106. — Sur une réaction permettant de distinguer facilement le naphтол α du naphтол β ; par M. E. LÉGER.

Dans une communication faite à la Société chimique dans sa séance du 9 avril, j'ai étudié l'action de l'hypobromite de sodium sur un certain nombre de phénols. A cette occasion, j'ai indiqué que l'hypobromite a la propriété de donner avec les naphтоls α et β des matières colorantes dont la formation permet de distinguer facilement ces deux corps. J'indiquerai ici quelles sont les conditions à remplir pour réaliser les essais dont il s'agit.

On commence par préparer, avec le corps à examiner, une solution aqueuse saturée à froid; et, pour cela, il ne suffit pas d'agiter les naphтоls avec de l'eau. La matière, étant mouillée difficilement par ce liquide, on obtiendrait, en opérant ainsi, une solution trop peu chargée. On triturerait donc finement, dans un mortier, les cristaux avec de l'eau, puis on filtrerait après quelques minutes de contact, le naphтол étant en excès.

La solution d'hypobromite de sodium sera préparée en mélangeant d'abord 30 cc. de lessive de soude à 36° B. avec 100 cc. d'eau, ajoutant ensuite 5 cc. de brome et agitant le tout ensemble.

Dans un tube à essai, on verse 10 cc. de la solution aqueuse de

naphtol préparée comme il vient d'être dit, puis on ajoute 2 gouttes de solution d'hypobromite. Voici ce que l'on observe :

1° Avec la solution saturée de naphtol α , il se produit une coloration et même un précipité violet sale. Cette réaction est très sensible. La coloration se produit encore avec la solution aqueuse saturée étendue de 9 volumes d'eau.

2° Avec la solution saturée de naphtol β , on obtient d'abord une coloration jaune qui, peu à peu, devient verdâtre puis passe à la teinte feuille-morte pour redevenir jaune.

Si l'on étend de son volume d'eau la solution saturée de naphtol β et qu'on ajoute au liquide ainsi obtenu 2 gouttes d'hypobromite, on obtient encore une coloration jaune, mais cette coloration disparaît immédiatement par l'agitation. La réaction, pour le naphtol β , est donc beaucoup moins sensible que pour le naphtol α .

Recherche du naphtol α dans le naphtol β . — La connaissance des faits précédents permet de résoudre facilement ce problème. Pour cela, on prépare avec le mélange supposé, une solution aqueuse saturée en suivant le procédé indiqué plus haut. Cette solution saturée, étant étendue de son volume d'eau, ne donnera pas avec 2 gouttes d'hypobromite la réaction du naphtol β , réaction qui ne se produit pas à cet état de dilution des liqueurs; mais, si la matière examinée renferme du naphtol α , nous obtiendrons une coloration violette ou violet-rose. Il est facile de reconnaître, par ce moyen, la présence de 1 p. de naphtol α dans 100 p. de naphtol β . La coloration violette est même assez intense pour qu'il soit permis d'admettre que la limite de sensibilité de la réaction dépasse le centième.

Les solutions aqueuses des naphtols étant altérables, il est nécessaire, pour faire les essais que nous venons d'indiquer, de n'employer que des solutions récemment préparées. La même observation est, comme on le sait, applicable à la solution d'hypobromite de sodium.

N° 107. — Action de l'hydrate de chloral sur la phénylhydrazine. Diphényglyoxazol et ses dérivés; par M. H. CAUSSE.

L'hydrate de chloral s'unit très facilement à la phénylhydrazine pour donner, dans la majorité des cas, une combinaison cristallisée, quelquefois une huile plus dense que l'eau se concrétant rapidement. Les cristaux sont très instables et représentent une forme passagère; au contact de l'air ou au sein même de l'eau, ils perdent simultanément de l'acide chlorhydrique et leur texturé cristalline.

Ils se transforment d'abord en une matière brune floconneuse ; le dégagement d'acide continuant, aux flocons précédents succède une substance contenant du chlore, de couleur rouge, dont l'intensité varie avec la teneur en élément halogène. Malgré tous nos efforts pour enrayer ces décompositions successives, nous n'avons pu y parvenir ; nous avons donc renoncé aux composés intermédiaires pour nous attacher au produit final.

D'ailleurs, M. Reisseneyer (1), qui s'était occupé avant nous de la même question, avait observé l'instabilité du chloral phénylhydrazine, et, sans descendre dans les détails de la réaction, il constatait que la combinaison cristallisée n'est pas analysable, tant la décomposition spontanée est rapide.

Nous verrons, en effet, par la composition des substances finales, que l'action débute par une composition éthylidénique, le trichloréthylidène-diphénylhydrazine, corps cristallisé, comparable au premier résultat de l'action de l'aldéhyde éthylique ou benzylique sur la phénylhydrazine, l'éthylidène ou le benzylidène-diphénylhydrazine ; mais, aussitôt formé, le chlore s'élimine à l'état d'acide chlorhydrique, empruntant l'hydrogène à la phénylhydrazine, tandis que le reste s'unit au carbone, et l'on obtient, suivant les milieux, ou un composé chloré que nous avons appelé chlorodiphénylglyoxazol, ou hydroxylé, l'hydroxydiphénylglyoxazol, ou enfin antimonié, l'antimonite de diphénylglyoxazol.

Trichloréthylidène-diphénylhydrazine. — Il se forme toutes les fois que la phénylhydrazine est mise au contact du chloral. Pour obtenir une cristallisation incolore, il convient de faire agir de faibles quantités de chloral à la fois, autrement on obtient un liquide laiteux qui jaunit rapidement et finalement abandonne des flocons bruns ; en outre, la décomposition est d'autant plus prononcée que le liquide est plus alcalin, circonstance qui conduit à se servir d'un sel neutre.

Dans 1,000 centimètres cubes de solution de chlorure d'ammonium au 1/5, on introduit 20 grammes de phénylhydrazine ; le mélange est porté à l'ébullition et maintenu quelques minutes à cette température pour transformer la phénylhydrazine en chlorhydrate ; on laisse refroidir et on ajoute avec précaution 10 grammes d'hydrate de chloral, dissous dans 100 centimètres cubes d'eau distillée.

On obtient un liquide laiteux, et bientôt sur les parois se déposent des stries cristallines ; en quelques heures le fond du vase est

(1) *D. ch. G.*, 1890.

garni de cristaux incolores. L'eau-mère est alors décantée, et le précipité est lavé, séparé et essoré ; de blanc qu'il était il passe au jaune, puis apparaissent les fumées d'acide chlorhydrique, indice du début de la décomposition ; après plusieurs heures, le dégagement cesse, et il reste une masse solide ayant l'aspect du noir d'aniline.

Chlorodiphénylglyoxazol $C^{14}H^{13}Az^4Cl$. — On le prépare par l'action de l'hydrate de chloral sur le phosphate de phénylhydrazine en solution hydroglycérique. Dans 800 grammes de solution normale d'acide phosphorique, on dissout 20 grammes de phénylhydrazine ; généralement du phosphate de cette base se dépose ; on tiédit pour le dissoudre, et on ajoute 200 grammes de glycérine : on verse ensuite par petites portions une solution de chloral au 1/10. Comme précédemment, on obtient en premier lieu un liquide laiteux qui abandonne quelques cristaux, bientôt suivis d'un dépôt floconneux et brun ; en quelques jours il passe au rouge ; l'eau-mère est alors enlevée, le précipité est lavé, séparé par le filtre et séché à l'air.

Le chlorodiphénylglyoxazol constitue une poudre cristalline d'un rouge intense, insoluble dans l'eau froide ou chaude, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme ; il abandonne très facilement l'atome de chlore qu'il contient lorsqu'on le traite par les alcalis ou les terres alcalines, ou encore l'anhydride acétique ; l'eau de baryte donne avec une solution alcoolique une combinaison barytique complexe que nous retrouverons plus loin, l'acétate de plomb ammoniacal un précipité rouge intense, ne contenant pas de chlore. A l'analyse, il a fourni des nombres s'accordant avec la formule adoptée.

	Trouvé.		Calculé pour $C^{14}H^{13}Az^4Cl$.
	I.	II.	
C.....	61.9	61.8	61.6
Cl.....	12.2	12.3	12.6

Hydroxydiphénylglyoxazol $C^{14}H^{14}Az^4O$. — Le dérivé hydroxylé s'obtient de la même manière que le composé chloré, mais en remplaçant le phosphate par la solution hyposulfite de phénylhydrazine, que nous avons eu occasion de décrire antérieurement (1).

Les phénomènes sont identiques ; cependant la transformation étant dans ce cas rapide, au lieu de cristaux, il se dépose le plus souvent des flocons brun-rouge, mélange de dérivé chloré et

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1897 ; *Bull. Soc. chim.*, 1897.

hydroxylé; en quelques jours, ceux-ci disparaissent et sont remplacés par un dépôt rouge orangé qui est séparé, lavé à chaud pour éliminer les dernières traces de chlore, et enfin séché à l'air.

L'hydroxydiphénylglyoxazol constitue une poudre rouge orangé, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, l'éther et l'éther acétique; par évaporation, ces solvants l'abandonnent sous forme d'écailles brunes. La solution alcoolique, traitée par l'eau de baryte alcoolisée, fournit un précipité rouge orangé, et l'acétate plombique une combinaison rouge intense.

Il fond à la température de 146° et donne à l'analyse des nombres en accord avec la formule adoptée.

	Trouvé.		Calculé pour $C^{14}H^{13}Az^4O$.
	I.	II.	
C.....	65.9	65.8	66.1
Az.....	21.2	21.4	21.8

Antimonite d'oxydiphénylglyoxazol $C^{20}H^{27}Az^8O^3.Sb$. — On l'obtient par l'action de l'hydrate de chloral sur le tartrate double d'antimoine et de phénylhydrazine.

On dissout 25 grammes de tartrate dans un litre d'eau distillée chaude, on filtre et on porte la solution sur un bain-marie. La température étant aux environs de 60°, on laisse couler la solution de chloral au 1/10; elle détermine, au contact du tartrate, un précipité blanc qui disparaît aussitôt pour se réunir à la surface en un anneau semi-fluide, de couleur rouge. Lorsque l'on a introduit 8 à 10 grammes de chloral, on abandonne le tout au refroidissement. L'anneau se prend en une masse solide qui est détachée, pulvérisée, lavée à l'eau chaude, enfin desséchée.

L'antimonite se présente sous la forme d'une poudre cristalline, d'un rouge écarlate, insoluble dans l'eau, totalement dédoublée par l'alcool bouillant, les acides, aussi bien que les alcalis, en oxyde d'antimoine et hydroxydiphénylglyoxazol.

A l'analyse, nous avons trouvé une quantité d'antimoine correspondant à celle qu'exige la formule qui lui a été attribuée.

	Trouvé.		Calculé pour $C^{20}H^{27}Az^8O^3.Sb$.
	I.	II.	
Sb.....	18.5	18.4	18.8

Dérivé barytique $Ba \left\langle \begin{array}{l} C^{14}H^{13}Az^4-O-C^{14}H^{13}Az^4 \\ C^{14}H^{13}Az^4-O-C^{14}H^{13}Az^4 \end{array} \right.$ — Cette combinaison complexe, que l'on peut regarder comme le produit de l'union de 2 molécules d'éther de l'hydroxyphénylglyoxazol

(C¹⁴H¹³Az⁴-O-C¹⁴H¹³Az⁴) avec 1 molécule de baryte, union suivie de l'élimination de H²O, se forme lorsqu'on traite une solution alcoolique de chloro- ou d'hydroxydiphénylglyoxazol par de l'eau de baryte additionnée de son volume d'alcool. Le mélange des deux solutions détermine un précipité qui se dissout d'abord pour se déposer bientôt sous la forme de flocons jaunes ; après précipitation complète, ils sont séparés, lavés à l'eau alcoolisée, enfin séchés.

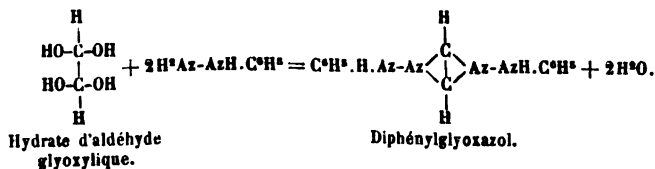
La combinaison barytique constitue une poudre jaune orangé, insoluble dans l'eau, totalement dédoublée en un produit brun amorphe et baryte.

A l'analyse, il a donné pour le baryum :

	Trouvé.			Calculé pour C ¹⁴ H ¹³ Az ⁴ O ² Ba.
	I.	II.	III.	
Ba.....	11.6	11.7	11.5	11.2

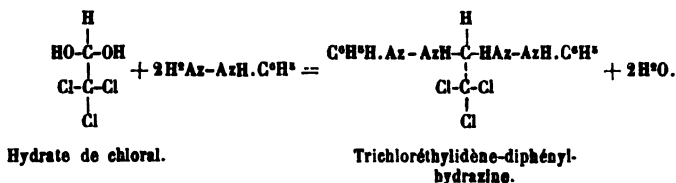
Constitution. — Nous avons vu que le terme initial résultant de l'action du chloral sur la phénylhydrazine, par suite de l'élimination du chlore sous forme d'acide chlorhydrique et de la condensation consécutive de la molécule, ne se prêtait ni à la détermination de sa composition, ni à l'établissement d'une formule ; en second lieu, que la perte de chlore était, suivant le milieu, ou totale ou partielle, laissant un composé chloré ou hydroxylé, qui vont nous permettre de suivre la réaction et d'attribuer aux cristaux une formule de constitution.

On retrouve dans ce cas l'aptitude du chloral à se transformer en dérivé de la série glyoxylique ; il peut, en effet, être rapproché de celui que j'ai signalé à propos de l'action de ce corps sur les phénols (1), et en particulier sur la résorcine. L'élimination de l'élément halogène est complète ; il se forme de l'acide glyoxylique ; de fait, l'acétal obtenu avec le chloral s'est trouvé identique avec celui que nous avons préparé en partant de l'acide glyoxylique. En conséquence, nous pouvons considérer le diphénylglyoxazol comme dérivant de l'action de 2 molécules de phénylhydrazine sur 1 molécule de glyoxal ou sur son hydrate.

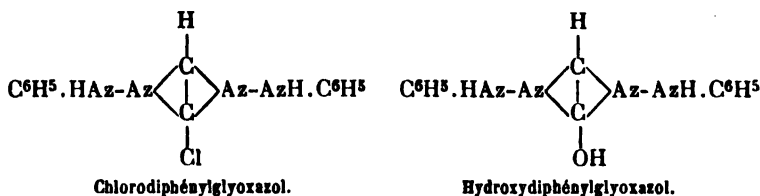


(1) *Ann. de Ph. et de Ch.*, 1893; *Bull. Soc. chim.*, 1890.

Ces considérations exposées, le premier terme de la réaction de l'hydrate de chloral sur la phénylhydrazine ou trichloréthylidène-diphénylhydrazine sera représenté comme il suit :



Par perte de deux atomes de chlore sous forme d'acide chlorhydrique, il se transforme en composé de la série glyoxylique pour donner d'abord le chlorodiphénylglyoxazol ; celui-ci, à son tour, échange l'atome de chlore contre un hydroxyle et donne l'hydroxydiphénylglyoxazol :



**N° 108. — Sur le camphre monobromé ;
par M. Ch. MOUREU.**

Le camphre monobromé $\text{C}^{10}\text{H}^{15}\text{BrO}$ présente une stabilité remarquable vis-à-vis des différents agents de réaction. C'est ainsi que le cyanure d'argent et l'acétate d'argent ne l'attaquent pas à la température de 150° (Naquet et Louguinine). Le brome y semble lié au carbone aussi solidement que dans les substances aromatiques. Les données suffisantes manquent d'ailleurs pour qu'on puisse fixer avec certitude la place occupée par l'élément halogène dans la molécule.

J'ai soumis ce composé à l'action de l'anhydride phosphorique, espérant obtenir ainsi, par déshydratation, un carbure bromé dont la constitution devait éclairer celle du corps primitif.

Lorsqu'on chauffe progressivement, au bain d'huile, un mélange équimoléculaire d'anhydride phosphorique et de camphre monobromé, une réaction énergique se déclare vers 200° . Il se forme beaucoup de produits goudronneux ; en même temps, il se dégage des gaz en abondance, et un liquide fumant très fortement à l'air

passé à la distillation. Si on cherche à rectifier ce dernier, on constate un arrêt du thermomètre au voisinage de 170°. Cette portion est formée en partie (40 0/0 environ) de tribromure de phosphore PBr_3 . En effet, elle réagit violemment sur l'eau, à froid, avec production d'acide bromhydrique et d'acide phosphoreux, facile à caractériser par ses propriétés réductrices; une partie (60 0/0 environ) demeure inattaquée, et peut être séparée par décantation.

Le tribromure de phosphore produit complique considérablement la réaction. De fait, il a été impossible, même en faisant plusieurs opérations en grand, d'isoler une seule substance définie dans le mélange distillé.

Je me suis assuré d'ailleurs, par une expérience directe, que le bromure de phosphore ne provenait pas de l'action du gaz bromhydrique qui prend naissance dans la réaction sur l'anhydride phosphorique.

C'est donc un fait assez singulier que cette formation de tribromure de phosphore en partant du camphre bromé et de l'anhydride phosphorique. Il m'a paru intéressant de le signaler.

N° 109. — Sur deux nouveaux alcaloïdes isolés d'une espèce de jaborandi; par MM. A. PETIT et M. POLONOVSKI.

En examinant une espèce de jaborandi pour laquelle M. Holmes (1) a proposé le nom de *Aracati jaborandi* (*Pilocarpus spicatus*), nous en avons retiré deux nouveaux alcaloïdes qui se rapprochent beaucoup par leurs propriétés des alcaloïdes du vrai jaborandi et, bien que l'étude de ces deux corps ne soit qu'ébauchée, nous tenons à signaler quelques-uns des résultats obtenus.

En soumettant les feuilles de *Pilocarpus spicatus* au traitement ordinairement employé pour les feuilles de jaborandi, nous avons obtenu, en partant d'un kilogramme de feuilles, 3 gr. d'un mélange de bases que nous avons transformées en nitrate. Ce sel a fini par cristalliser dans l'alcool et accusait un point de fusion d'environ 140°. En l'examinant de près, nous nous sommes aperçus qu'il n'était pas homogène et qu'il constituait un mélange de deux nitrates que nous avons séparés en mettant à profit leurs différentes façons de se comporter avec les alcalis fixes. En traitant le mélange par la soude caustique et en agitant avec le chloroforme, celui-ci se charge d'un alcaloïde (α), tandis que l'autre (β) reste sous forme de

(1) *Pharmaceutical Journal*, 28 décembre 1895.

sel en solution. L'alcaloïde (α), qui ne se combine pas aux alcalis et que nous appelons *pseudojaborine*, est un sirop incolore de réaction très alcaline et très soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans le chloroforme. Ni la base, ni ses sels n'ont d'action sur la lumière polarisée. Son nitrate cristallise dans l'alcool en grandes lamelles minces, solubles dans l'eau et difficilement solubles dans l'alcool absolu, fondant à 158°.

Le chlorhydrate s'obtient sous forme de petits prismes durs fusibles à 222°.

La base (β), que nous nommons *pseudopilocarpine*, présente les mêmes caractères que la pilocarpine, avec cette différence qu'elle n'a pas d'action sur la lumière polarisée.

Son nitrate cristallise en petites aiguilles un peu plus solubles dans l'alcool que le nitrate de ψ -jaborine. Il fond à 142°.

Le chlorhydrate présente de petits prismes très solubles dans l'eau et dans l'alcool. Poin de fusion, 198-199°.

La petite quantité que nous avons eue à notre disposition ne nous a pas permis de faire l'analyse complète de ces deux alcaloïdes. Le dosage du chlore du chlorhydrate de la pseudojaborine répondrait à un poids moléculaire rapproché de 200.

N° 110. — Contribution à l'étude de la pilocarpine et de la pilocarpidine; par MM. A. PETIT et M. POLONOVSKI.

Depuis que les premiers travaux de MM. Byasson (1), Hardy (2) et Gerrard (3) ont établi d'une manière certaine l'existence d'un alcaloïde dans les feuilles de jaborandi, la pilocarpine et les bases qui l'accompagnent ont été l'objet d'études importantes de la part de plusieurs chimistes. Nous ne citerons que celles de Kingzett (4), Poehl (5), Petit (6), Harnack et Meyer (7), Chastaing (8), Merck (9), et enfin Hardy et Calmels (10). Grâce à ces travaux, nos connaissances sur la formule et sur les propriétés de la pilocarpine ont été

(1) *Pharmaceutical Journal*, 1875, p. 641 et 826.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1875, p. 497.

(3) *Pharmaceutical Journal*, 1875, p. 885 et 985; septembre 1876.

(4) *Chem. News*, t. 33, p. 254; *Chem. Soc.*, 1876, p. 367.

(5) *D. ch. G.*, t. 12, p. 2185.

(6) *Journal de Pharmacie*, t. 27, p. 212.

(7) *Liebig's Annalen*, t. 206, p. 67 et 84.

(8) *Journal de Pharmacie* (5), t. 4, p. 336; *Comptes rendus*, t. 94, p. 223 et 968; t. 101, p. 507.

(9) *Pharmaceutische Zeit.*, Juli 1885.

(10) *Comptes rendus*, t. 102, p. 1116, 1251 et 1562; *Bull. Soc. chim.*, 1887, t. 2, p. 219.

sérieusement avancées, mais c'est surtout au travail d'ensemble de MM. Hardy et Calmels, si riche en déductions théoriques et en généralisations de faits, que nous devons la lumière jetée sur la nature, la constitution chimique de cet alcaloïde et aussi sur le rapport qui existe entre les diverses bases auxquelles il donne naissance. Depuis 1886, la question paraissant être épuisée, nous n'avons à signaler aucune étude nouvelle sur les bases du jaborandi, et cependant l'état de nos connaissances sur ce sujet est loin d'être complet. A l'heure actuelle, nous ne possédons pas encore de données bien précises concernant les propriétés physiques du plus important représentant de la série, de la pilocarpine même; quant à la pilocarpidine et aux autres bases, leurs caractères, trop laissés dans l'ombre dans les recherches de Hardy et Calmels, nous sont encore moins connus. Dans deux notes parues récemment dans le *Pharmaceutical journal* (July, novembre 1896), MM. Paul et Cownley attirent avec raison l'attention des chimistes sur la confusion qui règne actuellement dans la dénomination et la description des divers alcaloïdes du jaborandi et constatent le fait que les sels de pilocarpine livrés par le commerce présentent tous une très grande variation dans leurs points de fusion, et même dans leurs effets physiologiques. Ce fait n'est pas nouveau pour nous. Ayant eu dans les dernières années à nous occuper de l'examen de divers sels de pilocarpine, nous avons constaté à plusieurs reprises que la plupart d'entre eux ne se présentaient point comme des produits absolument purs, voire même homogènes, et que souvent les impuretés ou plutôt les corps accessoires qui les souillaient se montaient à 40 ou à 50 0/0.

Dans le cours des recherches que nous poursuivons depuis quelque temps sur la nature de ces produits accessoires et principalement dans l'étude de deux nouvelles bases que nous avons isolées dans une espèce de jaborandi et dont nous avons parlé dans la note précédente, nous avons été amenés à préciser les propriétés de plusieurs sels de pilocarpine et de pilocarpidine avec une plus grande exactitude qu'on ne l'avait fait jusqu'à ce jour. Nous avons constaté, en outre, que quelques réactions et observations énoncées par MM. Hardy et Calmels ne sont pas suffisamment exactes, ce qui nous fait penser que leurs idées et conclusions théoriques sont trop absolues. Nous nous contenterons de grouper dans cette note les observations faites par nous sur les caractères de la pilocarpine et de la pilocarpidine, en n'indiquant que brièvement les points qui nous paraissent ne pas être d'accord avec les indications de MM. Hardy et Calmels.

Avant de passer à la partie descriptive, disons quelques mots de la séparation de la pilocarpine de la pilocarpidine et des autres bases du jaborandi.

Les bases du jaborandi et leur séparation. — En 1878, l'un de nous (1) avait fait connaître un procédé de préparation de la pilocarpine qui permet d'obtenir cette base presque parfaitement exempte de jaborine. En effet, en faisant laver le nitrate de pilocarpine brut par l'alcool absolu froid et en le faisant cristalliser ensuite dans l'alcool bouillant, on le dépouille presque complètement des bases incristallisables qui restent dans les eaux-mères. Nous avons cependant cherché un procédé de séparation plus précis permettant d'éliminer toute trace de ces bases dans un mélange.

Nous y sommes arrivés en mettant à profit une des propriétés chimiques de la pilocarpine, propriété qu'elle partage avec la pilocarpidine, mais que ne possèdent pas la jaborine, ni les autres bases du jaborandi; c'est la propriété de se combiner aux alcalis fixes pour donner des sels basiques insolubles dans l'éther et le chloroforme.

On additionne le mélange de bases d'un excès de lessive de soude et on agite la solution à plusieurs reprises avec le chloroforme. Ce véhicule se charge de toutes les autres bases sans toucher à la pilocarpine et à la pilocarpidine. On n'a ensuite qu'à aciduler fortement la solution aqueuse pour régénérer ces dernières.

Mais, si l'élimination de toutes ces autres bases est relativement facile, il n'en est pas de même de la séparation de la pilocarpine et de la pilocarpidine entre elles. Ces deux corps offrent une ressemblance telle dans toutes leurs propriétés chimiques, que leur séparation est assez délicate. Nous avons tout d'abord pensé au procédé de séparation préconisé par Hardy et Calmels et qui consiste à traiter le mélange de bases par un excès de chlorure d'or qui précipiterait complètement la pilocarpine sans toucher à la pilocarpidine. Mais nous avons constaté que ce procédé, qui repose sur une réaction mal étudiée, n'est pas applicable : nous reviendrons plus tard encore sur cette réaction. Nous avons ensuite essayé de traiter un mélange à parties égales de nitrates de pilocarpine et de pilocarpidine par une quantité d'ammoniaque suffisante seulement pour décomposer la moitié de ce mélange, espérant ainsi arriver à mettre en liberté une seule base, qu'on pourrait extraire par le chloroforme, tandis que l'autre serait restée dans la solution aqueuse à l'état de sel; mais cet essai de séparation, par satura-

(1) *Journal de Pharmacie*, t. 27, p. 212.

tions fractionnées, n'a pas donné le résultat espéré, probablement à cause du même degré de basicité que possèdent ces deux corps. La faible différence de solubilité de leurs nitrates dans l'eau et dans l'alcool ne permet pas non plus la séparation complète de ces deux bases par cristallisation. Nous avons donc eu recours aux chlorhydrates, qui se prêtent parfaitement à cette séparation, grâce à la différence marquée de leur solubilité. En effet, on arrive, par deux ou trois cristallisations dans l'alcool, à séparer d'un mélange des deux chlorhydrates, sinon toute la pilocarpine, au moins la plus grande partie à l'état de pureté parfaite.

Quant à la pilocarpidine, elle se concentre ainsi dans les eaux-mères et, une fois débarrassée de presque toute la pilocarpine, on achève sa purification par une ou deux cristallisations dans l'alcool. On peut obtenir également la pilocarpidine pure par transformation de la pilocarpine. Tous les moyens indiqués par Hardy et Calmels pour réaliser cette transformation mènent bien au but, mais donnent des rendements assez faibles. Nous avons trouvé un procédé qui nous semble plus expéditif et qui fournit un très bon rendement en pilocarpidine. Ce procédé consiste à traiter à chaud la pilocarpine ou un de ses sels par l'éthylate de sodium en solution alcoolique. — A cet effet, on dissout 1 gr. de sodium dans 30 cc. d'alcool absolu et, d'autre part, 3 gr. de pilocarpine également dans la même quantité d'alcool; on mélange les deux solutions et on chauffe pendant quelques heures au bain-marie. Quand la réaction est terminée, on chasse l'alcool et l'on traite le résidu alcalin par le chloroforme qui enlève les impuretés qui ont pris naissance pendant la réaction; on le dissout dans l'acide chlorhydrique et on agite de nouveau la solution acide avec l'éther ou le chloroforme. La solution est alors décomposée par l'ammoniaque, et la pilocarpidine mise en liberté est extraite par le chloroforme ou la benzine. Après la distillation du dissolvant, on transforme la pilocarpidine en nitrate qu'on purifie par une cristallisation dans l'alcool ou dans l'eau.

Caractères de la pilocarpine et de quelques-uns de ses sels. —

La pilocarpine obtenue par décomposition de son chlorhydrate présente l'aspect d'un sirop incolore, assez fluide à chaud, s'épaississant à la température ordinaire. Nous croyons que cet état sirupeux n'est pas sa forme définitive et nous pensons arriver à l'obtenir cristallisée. On verra plus loin que nous sommes arrivés à ce résultat pour la pilocarpidine.

La pilocarpine est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, très soluble dans le chloroforme (Hardy et Calmels la décrivent comme peu soluble dans ce véhicule), moins soluble

dans la benzine et dans l'éther et presque insoluble dans l'éther de pétrole. Une solution très concentrée de carbonate de potasse la sépare de ses solutions aqueuses sous forme d'une huile qui surnage. La pilocarpine retient avec une très grande avidité les dernières traces du véhicule qui a servi à son extraction et il faut une très longue dessiccation sous la cloche sulfurique pour l'avoir parfaitement sèche.

Le pouvoir rotatoire de la pilocarpine serait, d'après Poehl, $[\alpha]_D = +101,6$. Plusieurs observations faites avec des solutions de pilocarpine dans l'eau nous conduisent à admettre $[\alpha]_D = +106^\circ$ pour une concentration de 2 0/0 et à la température de 18° . Nous ferons remarquer que la pilocarpine garde son pouvoir rotatoire spécifique dans tous ses sels et ne paraît pas être beaucoup influencée par la nature de l'acide auquel elle est combinée, de sorte que, pour les sels de pilocarpine, la déviation n'est déterminée que par la quantité de base et est, par conséquent, à peu près inversement proportionnelle à leurs poids moléculaires. Les carbonates et l'ammoniaque ne paraissent pas sensiblement modifier le pouvoir rotatoire de la pilocarpine; par contre, les alcalis fixes l'abaissent notablement à cause de la formation d'un sel basique sur lequel nous reviendrons dans la suite.

Le *nitrate de pilocarpine* cristallise dans l'eau en gros prismes transparents; par cristallisation dans l'alcool, on l'obtient en petites aiguilles de structure prismatique fusibles entre 177 et 178° (non corr.). Son pouvoir rotatoire en solution aqueuse pour $c = 2$ 0/0 et $t = 18^\circ$ est trouvé : $[\alpha]_D = +82,2$.

Nous avons dosé volumétriquement la quantité d'acide azotique renfermée dans le nitrate, en mettant à profit cette observation que la pilocarpine, comme la plupart des alcaloïdes, se comporte vis-à-vis la phénolphthaléine comme un corps neutre et qu'en additionnant un de ses sels d'une solution d'alcali, la coloration rouge de la phénolphthaléine n'apparaît que lorsque toute la base est mise en liberté.

$0,002$ de nitrate ont demandé $7,3$ de soude décinormale, ce qui correspond à :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{16}Az^2O^3HAzO^3$.
$HAzO^3$ 0/0	23.00	23.25

Nous avons déterminé la solubilité du nitrate dans l'eau et dans l'alcool à 95° : $0,00290$ de nitrate de pilocarpine sont solubles dans $2,017$ d'eau à 18° ou 1 p. dans 6,95 p. d'eau; $0,00795$ sont solubles dans $11,60$ d'alcool à 95° à 18° ou 1 p. dans 146 p. d'alcool.

Le *chlorhydrate* forme des prismes transparents fusibles à 200° (non corr.). Il ne renferme pas d'eau de cristallisation. Pouvoir rotatoire dans l'eau pour $C = 2$ 0/0 et $t = 18^\circ$: $[\alpha]_D = +91^\circ$.

0^{gr},5 de chlorhydrate ont demandé 20^{cc},3 de soude décinormale ;
0^{gr},5 de chlorhydrate ont donné 0^{gr},291 de AgCl ; ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{16}Az^2O^2.HCl.$
HCl 0/0.	14.74	14.86
Cl 0/0.	14.40	14.40

Solubilité du chlorhydrate dans l'eau et dans l'alcool à 95° :
0^{gr},578 de chlorhydrate sont solubles dans 0^{gr},232 d'eau à 18° ou 1 p. dans 0,4 p. d'eau ; 0^{gr},115 sont solubles dans 1^{gr},195 d'alcool à 95° à 18° ou 1 p. dans 10,4 p. d'alcool.

Le *bromhydrate* cristallise dans l'alcool en aiguilles prismatiques dures moins solubles dans l'eau que le chlorhydrate. Point de fusion 178°. $[\alpha]_D = +76^\circ$ pour $c = 2$ 0/0 et $t = 18^\circ$.

Le *sulfate* se dépose d'un mélange d'alcool absolu et d'éther sous forme de très petits cristaux un peu hygrométriques. Il fond à 120°. Le pouvoir rotatoire dans l'eau à 18° est $[\alpha]_D = +85^\circ$.

Le *salicylate*, petites aiguilles ou lamelles fusibles à 120° ; $[\alpha]_D = +62^\circ,5$.

Le *picrate* se précipite sous forme d'une poudre jaune lorsqu'on ajoute une solution d'acide picrique à une solution aqueuse de pilocarpine ou d'un de ses sels. Il cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes, dures, fusibles entre 159 et 160°.

Chloro-aurates de pilocarpine. — L'étude des chloro-aurates de pilocarpine nous a paru présenter un intérêt particulier pour plusieurs raisons : 1° C'est l'analyse de ces sels qui a amené Harnack et Meyer à réfuter la formule $C^{23}H^{34}Az^4O^4$ attribuée à la pilocarpine par Kingzett et Poehl et les a conduit à la formule $C^{11}H^{16}Az^2O^2$ qui a été confirmée ensuite par Chastaing et par Hardy et Calmels ; — 2° Ces mêmes sels ont servi à Harnack, ainsi qu'à Hardy et Calmels, comme base de différenciation et même de séparation de la pilocarpine et de la pilocarpidine. Enfin, c'est encore au moyen des chloro-aurates — seuls sels pour lesquels Hardy et Calmels ont donné des points de fusion — que ces chimistes reconnaissent et identifient ces deux bases dans leurs différentes synthèses.

Hardy et Calmels décrivent, selon les conditions de la réaction, quatre chloro-aurates de pilocarpine différents : 1° un mono chloro-aurate $C^{11}H^{16}Az^2O^2.HCl.AuCl^3$ qu'on pourrait appeler chloro-aurate acide ; 2° un autre chloro-aurate $C^{11}H^{16}Az^2O^2.AuCl^3$ qu'ils appellent

chloro-aurate modifié et pour lequel ils donnent comme point de fusion 86° ; 3° un dichloro aurate $C^{11}H^{16}Az^2O^2HCl(AuCl^3)^2$ et 4° un dichloro-aurate modifié $C^{11}H^{16}Az^2O^2(AuCl^3)^2$.

Nous ne sommes pas parvenus à reproduire les deux dichloro-aurates en nous plaçant dans les conditions indiquées par ces chimistes. En opérant avec le chlorure d'or, soit en excès, soit en défaut, nous avons toujours obtenu les monochloro-aurates.

Le *monochloro-aurate acide* $C^{11}H^{16}Az^2O^2HClAuCl^3$ se précipite lorsqu'on fait agir à froid le chlorure d'or sur la pilocarpine en présence d'acide chlorhydrique. Il se présente sous la forme de petites aiguilles enchevêtrées de couleur jaune citron qui renferment une molécule d'eau de cristallisation et fondent vers 100° .

Séché à 80° jusqu'à poids constant, le chloro-aurate perd son eau de cristallisation. Le sel anhydre fond à 130° .

Le dosage de l'or et du chlore nous a donné des chiffres qui concordent bien avec la formule $C^{11}H^{16}Az^2O^2.HCl.AuCl^3$.

0^{gr},410 de substance ont donné 0^{gr},148 d'or; 0^{gr},500 de substance ont donné 0^{gr},522 d'AgCl; ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{16}Az^2O^2.HCl.AuCl^3$.
Au 0/0.....	36.09	35.92
Cl 0/0.....	25.80	25.85

Le *monochloro-aurate modifié* $C^{11}H^{16}Az^2O^2AuCl^3$ s'obtient lorsqu'on traite le chloro-aurate acide par l'eau bouillante. On peut suivre cette transformation en employant une dilution suffisante. Le sel commence par fondre dans l'eau puis s'y dissout, spontanément la solution devient fortement acide, se trouble et commence à déposer le chloro-aurate modifié sous forme de petites lamelles d'un jaune très clair. Ce qui reste en solution cristallise par refroidissement.

Ce sel est anhydre et fond à 167° et non pas à 86° , comme l'ont indiqué Hardy et Calmels.

Dosage de l'or. — 0^{gr},3090 de substance ont donné 0^{gr},1135 d'or; ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{11}H^{16}Az^2O^2.AuCl^3$.
Au 0/0.....	38.67	38.46

Caractères de la pilocarpidine et de quelques-uns de ses sels. — La pilocarpidine se comporte dans presque toutes ses réactions chimiques de la même façon que la pilocarpine; elle en diffère par ses effets physiologiques et aussi par quelques propriétés physiques.

Les points de différenciation que nous avons pu constater jusqu'à présent sont : 1° les points de fusion de ses sels et dérivés, qui diffèrent presque tous des mêmes sels de la pilocarpine; 2° son pouvoir rotatoire, qui est de beaucoup inférieur à celui de la pilocarpine, et 3° le changement de sens du pouvoir rotatoire en présence des alcalis fixes par suite de la formation de l'acide pilocarpinique qui dévie légèrement à gauche le plan de la lumière polarisée.

La *pilocarpidine* régénérée d'un de ses sels présente, comme la pilocarpine, l'aspect d'un sirop incolore très épais et hygrométrique. Nous avons réussi à l'obtenir en très grands cristaux, en partant du nitrate purifié par plusieurs cristallisations successives. Ce sont de gros prismes obliques, transparents, très hygroscopiques, solubles en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool, très solubles dans le chloroforme, assez difficilement solubles dans la benzine et dans l'éther et presque insolubles dans la ligroïne.

Nous avons déterminé le pouvoir rotatoire de la pilocarpidine dans l'eau et nous avons trouvé pour $c = 20/0$ et $t = 18^\circ$: $[\alpha]_D = +50^\circ$.

Nous ferons remarquer que, comme pour la pilocarpine, le pouvoir rotatoire de la pilocarpidine est peu influencé par les acides, ainsi que par les carbonates et l'ammoniaque. En présence de la soude caustique, son pouvoir rotatoire change de sens et devient faiblement lévogyre : $[\alpha]_D = -3^\circ$.

Nitrate de pilocarpidine. — En abandonnant la solution aqueuse de nitrate à une évaporation lente, on l'obtient sous forme de gros prismes ou de tables transparents dont la dimension dépasse parfois un centimètre. En le faisant cristalliser dans l'alcool bouillant, il se dépose en écailles blanches très brillantes fusibles à 158° .

Son pouvoir rotatoire en solution aqueuse a été trouvé pour $c = 20/0$ et $t = 18^\circ$: $[\alpha]_D = +38^\circ,5$.

Le dosage volumétrique de l'acide azotique combiné nous a fourni les mêmes chiffres que pour le nitrate de pilocarpine, en employant le même procédé de dosage.

$0^{\text{gr}},5$ de nitrate ont demandé $18^{\text{cc}},2$ de soude décimale; ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour	
		$C^{11}H^{14}Az^2O^2.HAzO^2.$	$C^{10}H^{14}Az^2O^2.HAzO^2.$
$HAzO^3\ 0/0$	22.98	23.25	24.52

Nous avons déterminé la solubilité du nitrate de pilocarpidine dans l'eau et dans l'alcool à 95° : $0^{\text{gr}},6$ de nitrate sont solubles dans

4^{gr},824 d'eau à 18°, ou 1 p. dans 8,04 p. d'eau; 0^{gr},095 sont solubles dans 12^{gr},815 d'alcool à 95° à 18°, ou 1 p. dans 135 p. d'alcool.

Le *chlorhydrate de pilocarpidine* cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther en lamelles brillantes qui renferment de l'eau de cristallisation. Il fond à 124°. Desséché à 100° jusqu'à poids constant, il se déshydrate complètement et fond alors à 161°.

Dosage de l'eau de cristallisation. — 0^{gr},764 de substance ont perdu à 100° 0^{gr},0255 d'eau ou 3.34 0/0. Cette quantité correspond à peu près à 1/2 molécule.

Le pouvoir rotatoire du chlorhydrate a été trouvé encore un peu inférieur à celui du nitrate, pour C=2 0/0 et t=18°: $[\alpha]_D = +37,3$.

Le dosage volumétrique de l'acide combiné et le dosage du chlore par le nitrate d'argent nous ont fourni des nombres concordants et qui répondent mieux à la formule $C^{11}H^{16}Az^3O^2HCl$ qu'à la formule $C^{10}H^{14}Az^3O^2HCl$.

0^{gr},4832 de chlorhydrate ont demandé 19^{cc},4 de soude décinormale. — 0^{gr},5 de substance ont donné 0^{gr},288 d'AgCl, ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour	
		$C^{11}H^{16}Az^3O^2.HCl.$	$C^{10}H^{14}Az^3O^2.HCl.$
HCl 0/0.....	17.61	14.85	15.83
Cl 0/0.....	14.30	14.40	15.40

Solubilité du chlorhydrate dans l'eau et dans l'alcool à 95°. — 2^{gr},55 de chlorhydrate sont solubles dans 0^{gr},70 d'eau à 18°, ou 1 p. dans 0,27 p. d'eau; 4^{gr},7 sont solubles dans 9^{gr},80 d'alcool à 95°, ou 1 p. dans 2,1 p. d'alcool.

Le *bromhydrate de pilocarpidine* se présente sous l'aspect de prismes durs, assez facilement solubles dans l'eau et dans l'alcool, cependant un peu moins solubles que le chlorhydrate. Point de fusion 143°. $[\alpha]_D = +32,6$.

Dosage du brome. — 0^{gr},8690 ont donné 0^{gr},5628 d'AgBr, ou en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour	
		$C^{11}H^{16}Az^3O^2.HBr.$	$C^{10}H^{14}Az^3O^2.HBr.$
Br 0/0.....	27.60	27.68	29.09

Le *salicylate* cristallise dans un mélange d'alcool absolu et d'éther en lamelles fusibles à 99°. $[\alpha]_D = +30$.

Le *picrate* forme des aiguilles jaunes, soyeuses. Point de fusion 160-161°.

Les *chloro-aurates* de pilocarpidine s'obtiennent de la même manière que les sels correspondants de la pilocarpine. En ajoutant

du chlorure d'or à une solution de chlorhydrate de pilocarpidine, ou inversement, on obtient toujours un précipité qui n'est pas soluble, même dans un très grand excès de chlorure d'or. Cette réaction se passe d'une façon tout à fait identique, soit avec la pilocarpidine naturelle isolée du jaborandi, soit avec la pilocarpidine obtenue par transformation de la pilocarpine (d'ailleurs la pilocarpidine synthétique est, sous tous les rapports, identique à la pilocarpidine naturelle).

Nous tenons à signaler ce fait qui se trouve en contradiction frappante avec toutes les données qui nous ont été fournies à ce sujet par Merck, Harnack et Hardy et Calmels, qui caractérisent la pilocarpidine comme soluble dans un excès de chlorure d'or, propriété qui la distinguerait radicalement de la pilocarpine.

Le *chloro-aurate acide de pilocarpidine* se précipite sous forme de très fines aiguilles jaunes qui ne renferment pas d'eau de cristallisation. Il fond à 160°.

Dosage de l'or et du chlore. — 0^{gr},3118 de substance ont donné 0^{gr},1122 d'or; 0^{gr},5050 de substance ont donné 0^{gr},5282 d'AgCl, ou en centièmes :

		Calculé pour	
	Trouvé.	C ¹¹ H ¹⁶ Az ² O ² .HCl.AuCl ³ .	C ¹⁰ H ¹⁴ Az ² O ² .HCl.AuCl ³ .
Au 0/0.....	35.98	35.92	36.83
Cl 0/0.....	25.86	25.85	26.48

Par l'action de l'eau bouillante ce chloro-aurate perd les éléments d'HCl et se transforme en *chloro-aurate modifié* qui cristallise en lamelles jaune clair fusibles à 190° (Hardy et Calmels donnent pour ce corps le point de fusion 144-145°).

Dosage de l'or. — 0^{gr},3232 de substance ont donné 0^{gr},1237 d'or, ou en centièmes :

		Calculé pour	
	Trouvé.	C ¹¹ H ¹⁶ Az ² O ² .AuCl ³ .	C ¹⁰ H ¹⁴ Az ² O ² .AuCl ³ .
Au 0/0.....	38.28	28.46	39.58

Ajoutons enfin l'*iodométhylate de pilocarpidine* que nous avons obtenu en faisant réagir à chaud l'iodure de méthyle sur la pilocarpidine en solution dans l'alcool méthylique. Il cristallise dans l'alcool absolu en prismes durs très solubles dans l'eau, insolubles dans le chloroforme et dans l'éther, et non décomposables par les alcalis. Point de fusion 108°. Pouvoir rotatoire en solution aqueuse et à la température de 18°, $[\alpha]_D = +26^\circ$.

Pour bien mettre en évidence les différences de la pilocarpine et de la pilocarpidine, nous avons groupé dans le même tableau les

	<i>Pilocarpine.</i>	<i>Pilocarpidine.</i>
<i>Base libre</i>	Sirop épais, en solution aqueuse $[\alpha]_D = +100^\circ$; en présence de soude $[\alpha]_D = +23^\circ, 8$.	Cristallise en prismes déliquescents $[\alpha]_D = +50^\circ$, en présence de soude $[\alpha]_D = -3^\circ$.
<i>Nitrate</i>	Prismes solubles dans 7 p. d'eau à 18° et dans 146 p. d'alcool à 95° à 18° . Point de fusion $177-178^\circ$. $[\alpha]_D = +82^\circ, 2$.	Lamelles solubles dans 8 p. d'eau et dans 135 p. d'alcool à 95° . Point de fusion 158° . $[\alpha]_D = +38^\circ, 5$.
<i>Chlorhydrate</i>	Prismes anhydres solubles dans 0,4 p. d'eau et dans 10 p. d'alcool à 95° . Point de fusion 200° . $[\alpha]_D = +91^\circ$.	Ecaillés ou tables renfermant de l'eau de cristallisation, solubles dans 0,27 p. d'eau et dans 2 p. d'alcool à 95° . Point de fusion : sel hydraté 124° , sel anhydre 161° . $[\alpha]_D = +37^\circ, 3$.
<i>Bromhydrate</i>	Prismes. Point de fusion 178° . $[\alpha]_D = +70^\circ$.	Aiguilles. Point de fusion 143° . $[\alpha]_D = +32^\circ, 6$.
<i>Salicylate</i>	Point de fusion 120° . $[\alpha]_D = +63^\circ, 5$.	Point de fusion 99° . $[\alpha]_D = +30^\circ$.
<i>Picrate</i>	Aiguilles dures. Point de fusion $159-160^\circ$.	Aiguilles soyeuses. Point de fusion $160-161^\circ$.
<i>Sulfate</i>	Petites aiguilles. Point de fusion 120° . $[\alpha]_D = +86^\circ$.	Pas encore préparé.
<i>Chloro-aurate acide</i>	Aiguilles jaunes hydratées. Point de fusion 100° , anhydres elles fondent à 130° .	Aiguilles anhydres. Point de fusion 160° .
<i>Chloro-aurate modifié</i> ..	Point de fusion 167° .	Point de fusion 190° .
<i>Iodométhylate</i>	Pas encore préparé.	Prismes. Point de fusion 108° . $[\alpha]_D = +23^\circ$.

propriétés et les caractères principaux de ces deux bases et de leurs dérivés.

En nous appuyant sur la connaissance des principaux caractères de la pilocarpine et de la pilocarpidine que nous venons de relater, il nous a été facile de nous rendre compte de la nature du corps accessoire qui se trouve mélangé à la plupart des sels de pilocarpine du commerce et de conclure que ce corps n'était autre que la pilocarpidine. En soumettant ces produits à une séparation méthodique, nous avons toujours pu en retirer d'une part la pilocarpine et d'autre part la pilocarpidine, pures, que nous avons caractérisées par les points de fusion et le pouvoir rotatoire de leurs sels. La pilocarpidine qui accompagne la pilocarpine dans presque toutes les sortes de jaborandi passe donc avec elle dans les sels du commerce. On la trouve surtout en assez grande quantité dans le nitrate; la solubilité presque égale de ces deux sels s'oppose en effet à leur séparation par cristallisation. Tandis que la plupart des chlorhydrates du commerce ne renferment que relativement peu de pilocarpidine, nous avons rencontré assez fréquemment des nitrates qui en contenaient jusqu'à 50 0/0.

La présence du nitrate de pilocarpidine dans un nitrate de pilocarpine s'accuse : 1° par la cristallisation toujours confuse au lieu d'être bien définie; 2° par l'abaissement du pouvoir rotatoire; et 3° par l'abaissement du point de fusion qui est plus ou moins considérable selon la proportion du mélange. Ainsi, par exemple, un produit contenant de 40 à 50 0/0 de nitrate de pilocarpidine commence déjà à se ramollir vers 140° et se décompose complètement à 150°.

Mais si le point de fusion peut déjà servir de critérium approximatif dans l'appréciation de la pureté d'un sel de pilocarpine du commerce, on a dans la détermination de son pouvoir rotatoire un moyen sinon de dosage rigoureux au moins d'estimation très rapprochée de la quantité de pilocarpidine qu'il renferme.

En effet, on n'a qu'à appliquer la formule de Landolt (1) d'après laquelle un mélange de deux corps optiquement actifs, de pouvoir rotatoire $[\alpha^1]_D$ et $[\alpha^2]_D$ contenant sur 100 parties p parties du premier et $(100 - p)$ du second aurait un pouvoir rotatoire :

$$[\alpha]_D = \frac{p \times [\alpha^1]_D + (100 - p) \times [\alpha^2]_D}{100}$$

on en tire :

$$p = \frac{100 ([\alpha]_D - [\alpha^2]_D)}{[\alpha^1]_D - [\alpha^2]_D}$$

(1) *Berichte*, t. 21, p. 208.

Dans notre exemple de nitrate de pilocarpine et de nitrate de pilocarpidine

$$[\alpha]_D = +82^{\circ}, 2, \quad [\alpha]_D = +38^{\circ}, 5.$$

$[\alpha]_D$ le pouvoir rotatoire du mélange observé

La quantité de nitrate de pilocarpine

$$p = \frac{100}{43,7} ([\alpha]_D - 38,5.)$$

A l'aide de la déviation polarimétrique, on peut aisément constater la présence de 2 0/0 de nitrate de pilocarpidine dans un mélange.

La pilocarpidine préexiste-t-elle dans la plante ou se forme-t-elle seulement par l'action de la chaleur pendant le traitement du jaborandi comme le prétendent MM. Hardy et Calmels? Nous croyons pouvoir affirmer que cet alcaloïde existe bien primitivement dans la plante. Nous basons notre affirmation sur les considérations et faits suivants : 1° En l'absence d'acides forts ou d'alcalis l'action de l'eau bouillante seule ne saurait expliquer la formation des grandes quantités de pilocarpidine qu'on obtient parfois, étant donnée son action faible sur la pilocarpine; 2° Même en évitant toute intervention de la chaleur pendant la préparation, on trouve toujours à la fin des quantités plus ou moins considérables de pilocarpidine; 3° En opérant dans les mêmes conditions, le rendement en pilocarpidine est très variable. Il oscille entre 5 0/0 et 75 0/0 de la totalité des bases, selon l'espèce de jaborandi; 4° Le fait que les tiges renferment ordinairement une proportion beaucoup plus forte de pilocarpidine que les feuilles de la même plante.

Action des alcalis fixes sur la pilocarpine et sur la pilocarpidine. Acides pilocarpique et pilocarpidique. — La propriété qu'a la pilocarpine de se combiner aux alcalis fixes, et que MM. Hardy et Calmels croient avoir remarqué les premiers, a été entrevue bien avant eux par Christensen (1). En voulant doser la quantité de pilocarpine dans un sel, ce chimiste avait essayé de décomposer le sel par la soude caustique et de reprendre la base mise en liberté par le chloroforme pour la doser ensuite; il fut alors frappé de trouver dans le chloroforme des quantités de bases tellement inférieures à celles qu'il devait obtenir, qu'il conclut à la possibilité d'une transformation de la pilocarpine en un acide par l'action de l'alcali fixe. Mais cette remarque avait passé inaperçue jusqu'à l'époque où Hardy et Calmels ont abordé l'étude de la pilocarpine

(1) *Pharmaceutische Zeit. für Russland*, t. 20, n° 36.

et de la pilocarpidine et ont mis en évidence la nature à la fois acide et basique de ces alcaloïdes en préparant leurs combinaisons avec les alcalis.

Nous avons repris l'étude de ces combinaisons, pensant y trouver un mode de différenciation de la pilocarpine et de la pilocarpidine, et nous avons constaté en effet que là encore c'est par leurs propriétés optiques que les sels basiques de la pilocarpidine diffèrent radicalement des mêmes sels de la pilocarpine. Nous avons en outre acquis la preuve que ces combinaisons de la pilocarpine et de la pilocarpidine avec les alcalis ne sont pas du même genre que les combinaisons analogues de la morphine ou de la narcéine, qui se font par simple substitution, mais qu'elles se forment par hydratation sous l'influence de l'alcali; en d'autres termes, que ces combinaisons sont réellement des sels d'un acide dont la pilocarpine et la pilocarpidine seraient les anhydrides, hypothèse qu'admettent aussi MM. Hardy et Calmels. Nous avons pu enfin nous assurer que ces acides pilocarpique et pilocarpidique que Hardy et Calmels considèrent comme hypothétiques, ne pouvant exister à l'état libre, existent en réalité et sont même relativement assez stables, surtout en solution.

Lorsqu'on ajoute à une solution aqueuse de pilocarpine une solution diluée d'alcali fixe en présence de phénolphthaléine, la solution commence par se colorer en rose, mais cette coloration disparaît au bout de quelques minutes à froid et instantanément à chaud. Si l'alcali ajouté dépasse la quantité d'un équivalent, la coloration rouge persiste même après ébullition. Si on dose alors par un acide déci-normal jusqu'à disparition de la coloration rouge, on trouve qu'un équivalent de soude est entré en combinaison. Il est donc évident que la soude a transformé la pilocarpine en un acide qui n'existait pas auparavant. Lorsqu'on examine au polarimètre cette solution renfermant exactement une molécule de soude pour une molécule de pilocarpine, on constate un pouvoir rotatoire inférieur à celui de la pilocarpine

$$p + 0^{\circ},768; \quad \text{vol.} = 20^{\circ}; \quad l = 2^{\text{dm}}; \quad \alpha_p = +1^{\circ},83,$$

d'où on déduit : $[\alpha]_p = +23^{\circ},8$.

Nous avons essayé de neutraliser exactement cette même solution par un équivalent d'acide de manière à ne combiner que la soude et à mettre en liberté la pilocarpine. En examinant ensuite cette solution au polarimètre, nous fûmes frappés de constater que le pouvoir rotatoire au lieu de devenir celui de la pilocarpine $[\alpha]_p = +106^{\circ}$ était resté le même qu'en sol. alcaline $[\alpha]_p = +23^{\circ},8$

et n'avait pas augmenté même au bout de vingt-quatre heures. L'acide qui s'était formé ne s'était donc pas transformé en pilocarpine même après avoir été mis en liberté. Pour l'isoler, nous avons agité cette solution avec le chloroforme, mais ni le chloroforme, ni l'éther, ni la benzine n'enlèvent rien à la solution, l'acide étant vraisemblablement insoluble dans ces véhicules. Nous avons donc été obligés d'employer un autre moyen. Dans ce but, nous avons préparé le sel barytique que nous avons décomposé par la quantité strictement nécessaire d'acide sulfurique dilué. La solution filtrée a été abandonnée à l'évaporation spontanée. L'acide pilocarpique est resté sous forme d'une masse sirupeuse qui a pris à la longue l'aspect d'un vernis. Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, le chloroforme et la benzine, ayant une réaction neutre à la phénolphthaléine et très alcaline au tournesol. L'examen polarimétrique a donné une déviation un peu supérieure à celle observée avant l'évaporation, probablement à cause d'un commencement de déshydratation qui se fait à la fin de l'évaporation. Nous ferons remarquer que la chaleur accélère la déshydratation; en évaporant au bain-marie la solution d'acide pilocarpique, on obtient la même masse gommeuse mais ayant un pouvoir rotatoire déjà plus élevé occasionné par la formation d'un peu de pilocarpine.

Cette transformation en pilocarpine est instantanée lorsqu'on fait réagir un acide même dilué sur l'acide pilocarpique sec; elle est au contraire lente en solution aqueuse et quand l'acide ajouté n'excède pas de beaucoup la quantité d'un équivalent. Il est curieux de suivre la marche de la déshydratation qui se produit au sein de l'eau sur une solution de pilocarpate de soude rendue légèrement acide au tournesol. En examinant au polarimètre, on constate au début la déviation propre de l'acide pilocarpique; au bout d'un quart d'heure, la solution restée dans le tube polarimétrique accuse déjà une déviation plus élevée, qui augmente peu à peu et redevient égale à celle de la pilocarpine, ce qui demande parfois plusieurs heures.

La pilocarpidine se comporte vis-à-vis des alcalis fixes de la même manière que la pilocarpine, avec la seule différence que ses combinaisons basiques en solution aqueuse dévient faiblement à gauche au lieu de dévier à droite.

L'acide *pilocarpidique* ressemble à l'acide pilocarpique dans toutes ses réactions mais il est légèrement lévogyre.

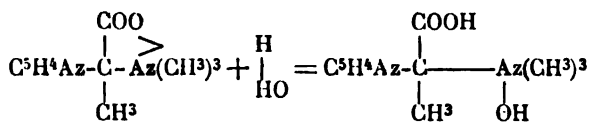
Considérations sur la formule de la pilocarpidine. — La formule empirique de la pilocarpine adoptée par Harnack et Meyer et

confirmée par les recherches de Hardy et Calmels est, comme l'on sait $C^{11}H^{16}Az^2O^2$. Celle de la pilocarpidine serait d'après Harnack et Hardy et Calmels $C^{10}H^{14}Az^2O^2$ et différerait de la première par un groupe de méthyle que la pilocarpidine renfermerait en moins.

En traduisant ces deux formules en formules de structure, Hardy et Calmels les représentent comme suit :



Sans toucher pour le moment à la formule de la pilocarpine, nous nous attacherons exclusivement à la formule de la pilocarpidine. Si l'on se reporte aux dosages du chlore dans le chlorhydrate, du brome dans le bromhydrate et de l'or et du chlore dans les chloraurates de pilocarpidine que nous avons indiqués ci-dessus, on s'aperçoit que les chiffres trouvés sont presque identiques à ceux obtenus avec les mêmes sels de pilocarpine et parlent en faveur d'une isomérisie de ces deux bases, ce que ferait presque prévoir l'analogie frappante de leurs propriétés chimiques. La discussion de la formule de constitution nous amènera à la même réflexion. En effet si la formule de la pilocarpine qui la représente comme bétaine de l'acide pyridine-triméthylammoniumpropionique rend bien compte de la formation de l'acide pilocarpique par hydratation



on ne s'explique pas comment la pilocarpidine, qui n'aurait pas du tout le groupement anhydrique $\text{COO} >$ et qui ne serait qu'un

acide pyridine-diméthylaminopropionique $\text{C}^9\text{H}^4\text{Az} - \begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} - \text{Az}(\text{CH}^3)^2 \\ | \\ \text{CH}^3 \end{array}$,

pourrait subir le même phénomène d'hydratation par les alcalis.

A cette considération d'ordre théorique ajoutons : 1° l'insuccès d'une tentative de méthylation de la pilocarpidine par l'alcool et HCl gazeux; 2° le fait qu'un essai de synthèse de la pilocarpine dans les conditions indiquées par Hardy et Calmels nous a donné

un résultat négatif ainsi qu'à M. Merck (1) ensuite; 3^e le fait que M. Knudson (2) n'est pas non plus parvenu à obtenir par synthèse l'homologue supérieur de la pilocarpine en partant de l'acide picoline- α -lactique.

En résumé, si les faits et considérations que nous venons d'énumérer ne permettent pas encore de réfuter dès à présent la formule de pilocarpidine actuellement adoptée, ils nous autorisent tout au moins à la mettre en suspicion.

N° 111. — Remarques concernant le point de congélation du lait; par M. J. WINTER.

Je rappelle qu'en novembre 1895 (3), j'ai signalé pour la première fois la constance très remarquable de la température de congélation du lait. Les écarts que l'on observe sont si restreints, que je n'ai pas hésité à proposer l'emploi de la cryoscopie pour déterminer, rapidement et sûrement le mouillage du lait. J'ai donné comme constante la température de $-0^{\circ},556$ en ajoutant qu'il est possible d'observer des oscillations de $0^{\circ},01$ au-dessus ou au-dessous de ce nombre. Mes résultats ont, depuis, été confirmés de divers côtés.

En août 1896 (4), MM. Bordas et Génin contestèrent mes conclusions. Ils parlent, dans leur note, de variations considérables. *Trente-trois sur cinquante* des laits qu'ils ont examinés avaient un abaissement de $0^{\circ},52$ à $0^{\circ},53$, les autres variant *entre* $0^{\circ},44$ et $0^{\circ},56$. Il est regrettable qu'ils n'aient pas donné le détail de leurs expériences, avec, en regard, les densités, les résidus et les abaisséments correspondants, comme je l'ai toujours fait. Cela leur eût évité les longues explications qu'ils ont formulées pour justifier leurs résultats. Mes résultats personnels sont, en effet, en désaccord avec ces commentaires. Si l'on veut bien se rapporter aux dosages qui sont consignés dans mes notes, on y verra que pour un *même* abaissement de $0^{\circ},55$, les densités (au flacon) varient de 1023 à 1040, et les résidus de 10 à 18 pour 100 c. c. de lait.

Les objections soulevées par MM. Bordas et Génin me firent craindre que je m'étais trompé. Je refis cinquante nouvelles déterminations sur des laits authentiques de vacheries très diverses. On

(1) *Merk's Berichte*, 1896.

(2) *Berichte deutsche pharmaceut. Gesellschaft*. t. 6, p. 164.

(3) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 11 novembre 1895. — Voir aussi *Bull. Soc. chim. de Paris*, 20 décembre 1895.

(4) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 31 août 1896.

trouvera le détail de ces expériences dans les C. R. de l'Acad. des sciences (28 décembre 1896). Mes nouveaux résultats confirment entièrement les précédents et ne justifient pas du tout ceux de MM. Bordas et Génin. Ces messieurs s'adressèrent alors à M. Ponsot et firent avec lui, et à l'aide de ses appareils, un certain nombre de déterminations dont le détail est consigné dans leur note toute récente à l'Académie des sciences (8 mars 1897). Les nombres qu'ils donnent cette fois sont compris entre $0^{\circ},529$ et $0^{\circ},512$, *toutes corrections faites*. Remarquons que la différence entre ces deux extrêmes est de $0^{\circ},017$; elle est donc inférieure aux différences que j'ai signalées moi-même. On n'aurait pu fournir une meilleure confirmation de mes recherches et toute discussion devenait superflue sans les commentaires qui, dans la note, suivent le tableau de ces résultats. « Ces chiffres — est-il dit dans le mémoire — sont bien différents du nombre $0^{\circ},55$ indiqué par M. Winter comme l'axe d'oscillation du point de congélation du lait. Nous considérons nos chiffres comme absolus, toutes corrections ayant été faites, notamment celle de surfusion. Il nous est donc impossible d'admettre la *constance absolue* du point de congélation du lait. »

Nous remarquerons que la *constance absolue* dont il est question ici n'a jamais été soutenue dans aucune de mes publications. Les résultats qui y sont consignés en font foi. Cette remarque ne s'adresse donc pas à mes recherches. Quant à la différence entre le nombre $0^{\circ},55$ que j'ai donné et le nombre moyen $0^{\circ},52$ qu'ils ont trouvé, *toutes corrections faites*, tombe visiblement en dehors de la discussion qu'ils ont soulevée et qui n'a porté que sur la *constance* du point de congélation. Son importance est très secondaire. J'ai répondu à l'Académie des sciences (5 avril 1897) que cette différence numérique doit être liée aux instruments, aux constantes thermométriques si l'on préfère. Je tenais, en effet, à clore une discussion que les faits expérimentaux ne justifient plus. En vérité la cause en est toute autre. Formuler cette cause, c'est mettre la dernière note de MM. Bordas et Génin en contradiction avec leur première. Cette contradiction que je n'ai pas relevée ailleurs, je tiens à la toucher ici.

Il n'est pas, dans le premier mémoire de MM. Bordas et Génin, question de corrections faites aux chiffres lus, mais il y est dit, que *trente-trois sur cinquante des laits examinés* avaient un abaissement de $0^{\circ},52$ à $0^{\circ},53$. Les auteurs, au début de leur deuxième note appuient sur cette quasi concordance de leurs premiers et de leurs résultats actuels. On voudra bien convenir qu'il y a lieu d'être surpris que l'on puisse trouver les mêmes nombres *avant et après*

corrections. La vérité est plus simple. La moyenne 0°,52 multipliée par un nombre voisin de 1,06 (coefficient de correction d'après M. Ponsot) donne 0°,55, *nombre lu*. Cela dit, nous sommes maintenant d'accord. Quant à la correction elle-même, je ne pense pas qu'il y ait nécessité de la faire dans *les déterminations d'ordre pratique* comme celles dont il est question ici. Mais c'est là affaire de convention, et il est indifférent de partir de 0°,55 ou de 0°,52 pour le calcul du mouillage, à la condition de préciser le point de départ.

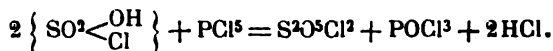
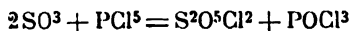
Je renvoie à mon dernier mémoire de l'Académie des sciences (5 avril 1897) pour les autres objections formulées par MM. Bordas et Génin. Je pense avoir ultérieurement l'occasion de les discuter avec quelques détails et des faits nouveaux.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

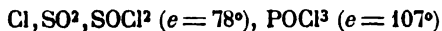
Sur le chlorure de pyrosulfuryle; A. BESSON (*C. R.*, t. 124, p. 401; 22.2.97). — Il est difficile à obtenir à l'état de pureté. Les principales impuretés qu'il renferme sont le chlore, les anhydrides sulfureux et sulfurique et la chlorhydrine sulfurique.

La purification chimique permet d'obtenir facilement un produit pur : le chlore est absorbé par le mercure à froid.

L'élimination de l'anhydride et de la chlorhydrine sulfurique peut se faire simultanément par le perchlorure de phosphore, qui donne les réactions suivantes :



Quand la réaction est terminée, on arrive à séparer par une seule distillation les produits plus volatils



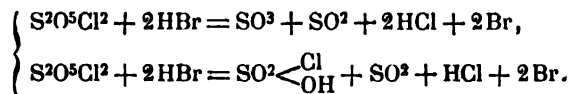
Le chlorure de pyrosulfuryle pur distille à 142-143°, à 765 mm. et le solide blanc cristallin formé fond à — 39°.

La chlorhydrine sulfurique distille à 152°, sous pression de 765 mm., ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. Bien que le point d'ébullition de $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ soit assez élevé, ce corps est déjà sensiblement volatil vers 50° et se laisse

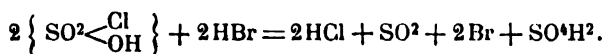
entraîner à cette température par des courants très lents de gaz CO^2 ou SO^2 secs.

Le chlorure de pyrosulfuryle n'a pu s'obtenir par union directe de ces deux constituants en opérant soit au soleil, soit à 100° .

BrH sec réagit sur $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ chauffé au B.-M. vers 50°



Si l'on pousse à fond l'action de HBr , il réagit à son tour sur la chlorhydrine sulfurique formée

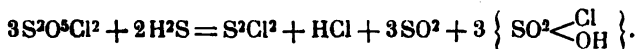


HI sec réagit sur $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$, déjà au sein d'un mélange de glace et de sel, et les produits de la réaction sont tels que ceux de HBr ; on constate, de plus, la formation de H^2S qui se dégage, et de S libre, qui reste englobé dans le magma d'iode formé.

H^2S , dissous à froid dans $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$, réagit sur lui à froid en tube scellé; il y a dépôt de S .



La réaction suivante devient prépondérante et même exclusive à chaud :



PH^3 sec réagit à 10° environ, sur $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ avec dégagement de HCl , SO^3 et dépôt d'un enduit de sulfure P^4S^3 . Le liquide restant renferme $\text{S}^2\text{O}^5\text{Cl}^2$ en excès, de la chlorhydrine sulfurique formée dans la réaction, et lorsque ces corps ont été chassés à 100° dans le vide, il reste un liquide sirupeux qui présente les réactions caractéristiques de l'acide métaphosphorique.

P. ADAM.

Dosage de la morphine dans l'opium et les préparations opiacées; Al. GRANDVAL et H. LAJOUX [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 5, p. 153; 15.2.97]. — On triture 10 grammes d'opium dans un mortier de verre avec 40 grammes d'eau distillée; on verse sur un petit filtre à plis; on lave le mortier avec 40 grammes d'eau qu'on verse sur le filtre. On laisse égoutter; on retire le filtre et son contenu et on le broie avec 40 grammes d'eau employée en plusieurs fois. On jette sur un filtre sans plis et on lave avec de l'eau distillée jusqu'à ce que les gouttes de lavage n'aient

plus de saveur ni de couleur. Les liqueurs filtrées sont évaporées au bain-marie jusqu'à réduction à 13 grammes ; on ajoute 13 grammes d'alcool à 95°. Au bout d'une demi-heure, on filtre sur un petit filtre sans plis et mouillé avec de l'alcool à 60°. Le dépôt de sulfate, méconate de calcium, etc., est lavé avec de l'alcool à 60° qu'on instille goutte à goutte sur les bords du filtre ; on a soin de tenir celui-ci couvert avec un disque de verre pour éviter la dessiccation des bords du filtre. On doit n'avoir employé que 10 centimètres cubes d'alcool pour décolorer complètement le résidu et le filtre.

On ajoute au liquide filtré, goutte à goutte et en agitant, de l'ammoniaque jusqu'à légère odeur ammoniacale. Le précipité de morphine se forme peu à peu par l'agitation et se dépose en totalité. Après douze heures de repos dans un endroit frais, on reçoit sur un filtre sans plis, taré après dessiccation à 100° et humecté d'alcool à 60°. On a soin de couvrir avec un disque de verre. Quand le liquide est écoulé, on lave avec de l'alcool à 40° versé goutte à goutte sur les bords du filtre. Le liquide doit passer incolore quand on a employé 25 centimètres cubes d'alcool. On sèche le filtre incolore et on le pèse. On a ainsi la somme des poids de la morphine et de la narcotine.

On remet le filtre sur l'entonnoir, on lave le contenu avec 5 grammes d'éther pour permettre à la morphine d'être mouillée par le chloroforme, puis avec 10 grammes de chloroforme qui dissout la narcotine. On obtient ainsi la morphine à l'état hydraté ; c'est pourquoi elle n'a pas été dissoute par le chloroforme.

En opérant exactement suivant les indications précédentes, le procédé est très exact.

Le mémoire donne également les indications spéciales à l'analyse de l'extrait d'opium, de la teinture d'extrait d'opium, du laudanum, etc.

P. ADAM.

BIBLIOGRAPHIE.

Recueil de procédés de dosage pour l'analyse des combustibles des minerais de fer, des fers, des aciers et des fontes ; par G. ARTH, professeur à la Faculté des sciences de Nancy.

Sous ce titre modeste, ce recueil contient une description complète et minutieuse des procédés classiques employés pour l'analyse des combustibles des fers, fontes et aciers.

Par les subdivisions que l'on y a établies et par le soin que l'on a pris d'indiquer en tête de l'exposé des principales méthodes le principe sur lequel celles-ci reposent, le livre convient aux personnes qui désirent acquérir une idée générale de cette branche de l'analyse appliquée, particulièrement aux jeunes gens qui préparent un examen sur ces matières. En même temps, on y trouvera l'indication des objets et instruments spéciaux usités pour certains de ces dosages, avec des détails suffisants pour faciliter l'exécution des analyses sans qu'il soit nécessaire de recourir aux mémoires originaux, ce qui est si souvent le cas malheureusement.

L'auteur, avec raison, a développé spécialement ce qui concerne l'emploi de l'obus calorimétrique de M. Mahler pour la détermination du pouvoir calorifique des combustibles ; grâce aux nombreux détails indiqués avec grande précision par cet expérimentateur habile, ce sujet encore peu familier, même aux chimistes très experts en d'autres genres d'opérations, pourra entrer facilement dans la pratique courante des laboratoires métallurgiques et rendre aux industriels de grands services.

Chaque fois que la chose a été possible, l'auteur a joint à la description des méthodes une appréciation des résultats qu'elles peuvent donner, en se fondant soit sur les renseignements sérieux qu'il a pu se procurer, soit sur son expérience personnelle.

La connaissance approfondie des opérations analytiques, les soins consciencieux apportés par l'auteur à l'étude des diverses méthodes indiquées dans l'ouvrage font que ce recueil peut et doit être considéré comme étant le bréviaire du chimiste s'occupant des analyses de combustibles, des minerais de fer, de fers de fonte et d'aciers.

L'ouvrage est d'ailleurs écrit dans un style élégant, d'une clarté

remarquable, et sa lecture est encore facilitée par les soins apportés par l'éditeur à son impression. Un cartonage élégant, peut-être un peu trop pour un livre de laboratoire, lui donnerait un titre de plus, si cela n'était superflu, pour occuper une place dans toutes les bibliothèques.

A. GUNTZ.

La loi des phases; par W. D. BANCROFT.

Ithaca, New-York, 1897.

Le volume de 200 pages publié par M. W. Bancroft sous le titre modeste de *The phase rule* est en réalité un traité complet de mécanique chimique qui donne un résumé très substantiel des principales recherches expérimentales poursuivies sur ce sujet. La question est traitée à un point de vue original; le côté qualitatif des phénomènes est seul envisagé, ce qui dispense de toute formule algébrique et permet un exposé de cette partie de la science chimique très satisfaisant pour l'enseignement secondaire. On pourrait cependant craindre que l'absence de toute relation numérique précise enlève à cet exposé de la mécanique chimique une grande partie de son intérêt; il n'en est rien pour les raisons suivantes.

Les formules classiques déduites de la thermodynamique établissent des relations entre un certain nombre de grandeurs dont deux seulement : la pression et la température, sont habituellement mesurées dans les expériences. L'ignorance où l'on est des variations de la chaleur latente de réaction, des changements de volume et des abaisséments moléculaires de congélation, ou fonction de ces conditions de pression et de température, empêche le plus souvent de faire aucun usage rigoureux des formules. Ou bien on les compare seulement qualitativement aux données de l'expérience et dans ce cas l'intervention des formules est une cause d'obscurité absolument inutile; ou bien on traite les expressions des grandeurs non déterminées comme des paramètres arbitraires dont on dispose de façon à se mettre d'accord avec les résultats de l'expérience. On transforme ainsi ces formules exactes en formules empiriques d'interpolation ne participant plus en rien de la rigueur des principes de la thermodynamique qui servent seulement de trompe l'œil pour donner une précision apparente à des expériences parfois tout à fait inexactes.

LE CHATELIER.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 14 MAI 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre résident :

M. DEBIERNE, 19, rue de Savoie.

Sont nommés membres non résidents :

M. TASSOS D. ARGYROPOULOS, pharmacien de 1^{re} classe, à Smyrne;

M. J.-B. ALOY, préparateur à la Faculté des sciences de Toulouse;

M. E. ROCA, ingénieur civil à Castelnaudary.

Est proposé pour être membre non résident :

M. Francesco J. TAPIA, professeur à la Faculté de médecine de Bogota (Colombie), présenté par MM. BERTRAND et TANRET.

La Société a reçu :

The proceedings and transactions of the Nova Scotian Institute of science; Halifax (Nova Scotia);

Divers extraits des *Proceedings of the American Academy of Arts and Science*;

Vérités sur le monopole de l'alcool, par M. Isidore Sachs;

The Journal of physical chemistry, n° 8.

M. le Président demande aux membres de la Société qui présentent des notes à l'Académie des sciences, avec l'intention d'en faire plus tard l'objet d'un mémoire destiné au *Bulletin*, de bien vouloir, en prévenir dans la huitaine M. ANDRÉ, 22, rue du Regard, qui s'est chargé de l'analyse des comptes rendus.

M. Gab. BERTRAND a observé, en comparant les produits obtenus

par précipitation fractionnée du ferment de l'arbre à laque, que l'activité oxydante de ces produits varie dans le même sens que leur teneur en manganèse. C'est qu'en effet le manganèse est le *co-ferment* de la laccase, comme le calcium est celui de la pectase, ou un acide celui de la pepsine. Si, par un artifice approprié, on prive la laccase de son élément minéral, on lui enlève en même temps son activité ; on peut lui rendre celle-ci par une addition subséquente d'un sel de manganèse.

En s'appuyant sur ces résultats et sur l'étude du pouvoir oxydant des sels manganeux vis-à-vis de l'hydroquinone, M. Bertrand arrive à cette conclusion que la laccase est une combinaison de manganèse avec une substance protéique, jouant le rôle d'acide faible.

M. HANRIOT communique quelques propriétés de la lipase.

MM. WYROUBOFF et VERNEUIL exposent les résultats de leurs recherches sur la purification et le poids atomique du cérium.

M. LE CHATELIER fait une communication sur le borate de lithium.

M. PONSOT, à propos d'une note récente de M. Raoult, publiée dans les *Comptes rendus*, dit qu'il a employé une éprouvette cryoscopique d'une épaisseur de 0^{mm},7.

Il s'étonne que M. Raoult ait écrit : « qu'en France, du moins, les observateurs qui se piquent le plus de précision ne se sont pas encore préoccupés des erreurs qui résultent des variations accidentelles du zéro du thermomètre ; » car M. Ponsot s'est occupé de ces variations et a fait à ses mesures toutes les corrections nécessaires (*Annal.*, 1897, p. 88 et 91). Tandis que M. Raoult, dans sa conférence de 1894, a dit : « La détermination du point de congélation est exposée à bien moins de causes d'erreur que celle du point d'ébullition. Le zéro du thermomètre ne s'y déplace jamais au cours des expériences consécutives. »

M. JAY présente quelques observations critiques sur les méthodes de dosage de la crème de tartre dans les boissons.

SÉANCE DU VENDREDI 28 MAI 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Est nommé membre non résident :

M. FRANCESCO J. TAPIA, professeur à la Faculté de médecine de Bogota (Colombie).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. COUTURIEUX (Charles), pharmacien, 3, rue Washington, à Paris, présenté par MM. TASSILLY et BÉHAL ;

M. DEMAILLY (Victor), 4 et 6, rue Sébastopol, à Courbevoie (Seine), présenté par MM. Paul BORDÉ et BÉHAL.

Est proposé pour être membre non résident :

M. J. BARBIER, pharmacien de 1^{re} classe, 10, rue de Paris, à Magny-en-Vexin (Seine-et-Oise), présenté par MM. LÉGER et FOURNEAU.

La Société a reçu :

Le discours prononcé par M. le général Brialmont lors de l'inauguration du monument élevé à la mémoire de Jean Stas ;

Un numéro de l'*Industrie électrochimique* ;

Les numéros 3, 4 et 5 du *Bulletin de l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg* ;

Le 5^e fascicule de la *Chimie des matières colorantes artificielles*, de MM. Seyewetz et Sisley ;

Les nouveautés chimiques pour 1897, par M. Camille Poulenc ;

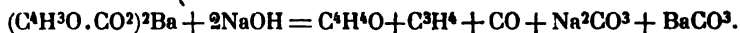
La technique des rayons X, par M. A. Hébert.

M. le Président annonce que M^{me} V^{re} Bourgoïn et M. Albert Bourgoïn ont fait don à la Société de la collection complète du *Journal de pharmacie et de chimie*. M. le Président transmettra aux donateurs les remerciements de la Société.

M. SCHUTZENBERGER adresse au Président de la Société chimique une lettre dans laquelle il le prie d'annoncer qu'il maintient énergiquement les conclusions qu'il a données dans des mémoires antérieurs au sujet du cérium. Il n'admet pas les critiques soulevées relatives aux méthodes d'analyses qu'il a employées.

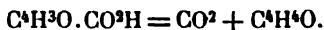
La Société a reçu de l'Association française pour l'avancement des sciences l'invitation à assister au 26^e congrès, qui se tiendra à Saint-Etienne du 5 au 12 août.

M. FREUNDLER a étudié la décomposition des pyromucates alcalino-terreux dans diverses conditions. Cette décomposition donne naissance à une petite quantité de *furfurane*, à un *carbure* C^2H^4 (qui paraît être un isomère de l'allène) et à de l'*oxyde de carbone* :



Les rendements en furfurane sont donc très mauvais.

L'auteur a réussi à préparer ce corps dans des conditions bien meilleures en chauffant de l'acide pyromucique en tube scellé, pendant 2 heures, à 260-275°. La décomposition se fait quantitativement suivant l'équation :



5 gr. d'acide pyromucique fournissent du furfurane plus pur et en quantité double de celle qu'on obtient en distillant 80 gr. de pyromucate suivant la méthode de M. Limpricht.

Les acides non saturés de la série aromatique semblent se décomposer d'une façon analogue lorsqu'on les chauffe en tube scellé à 40-50° au-dessus de leur point d'ébullition.

M. TARDY a étudié l'essence de fenouil amer français.

Il y a décelé des carbures : du térébenthène dextrogyre, du cymène, un terpilène qui est très probablement du phellandréne, de la fenone ou camphre anisique, de l'estragol, de l'anéthol, de l'aldéhyde anisique, de l'acétone anisique, de l'acide anisique et un produit cristallisé de composition $C^{13}H^{14}O^2$.

Dans une note ultérieure, il donnera les résultats relatifs aux essences de fenouil d'Algérie et de l'étranger, qui offrent un intérêt surtout au point de vue quantitatif.

M. PONSOT, considérant une expérience cryoscopique au point de vue calorimétrique, indique un moyen de reconnaître si une méthode cryoscopique est appliquée avec régularité et si elle présente des erreurs systématiques.

Il donne des applications de ce moyen à ses résultats et à ceux de M. Raoult. Il conclut que ces derniers doivent présenter une erreur systématique. Il indique que cette erreur doit provenir d'une trop grande agitation et d'un trop grand rayonnement.

Il conclut que la meilleure méthode à employer dans la cryos-

copie de précision est la méthode avec gaine de glace avec équilibre sans rayonnement ; c'est celle qu'il a presque exclusivement employée dans ses recherches.

M. PONSOT présente à la Société un vase de Pfeffer en préparation. Il forme la paroi semi-perméable sous pression : celui présenté avait une paroi supportant 6 atmosphères. Il indique qu'au mois de juillet 1895, il avait pu obtenir une paroi supportant 15 à 16 atmosphères ; cette pression croissante avait fait éclater le fond du vase. Il donne quelques indications sur la fabrication des parois semi-perméables. Il les complètera en présentant prochainement les résultats à la Société.

MM. WYROUBOFF et VERNEUIL font observer que la communication qu'ils ont présentée à la dernière séance ne comportait aucune critique des expériences de M. Schutzenberger. Ils se sont bornés à exposer les résultats de leurs recherches, qui conduisent à cette conclusion que le cérium, débarrassé des terres qui l'accompagnent habituellement dans ses minerais, était toujours identique à lui-même et avait pour poids atomique 92,7, le cérium étant considéré comme bivalent.

Société chimique de Paris. — Section de Nancy.

SÉANCE DU 7 JUIN 1897

Présidence de M. A. HALLER

MM. A. HALLER et MINGUIN ont cherché à préparer des homologues supérieurs du mononitrile camphorique en partant de l'acide camphorique et en se basant sur les considérations suivantes : Les formules que M. Tiemann d'une part, et M. Brédt d'autre part, attribuent à l'acide camphorique renferment toutes deux un groupe $-\text{CH} \cdot \text{COOH}$, qui, dans le mononitrile camphorique devient $-\text{CH} \cdot \text{CAz}-$. Or, le voisinage de CAz doit imprimer à l'hydrogène de CH la faculté de pouvoir être remplacé par du sodium et, par suite, des radicaux $\overset{+}{\text{R}}$ ou $\bar{\text{R}}$.

Les auteurs ont donc préparé l'éther méthylique du mononitrile camphorique : 1° par la méthode de MM. Oddo et Léonardi en trai-

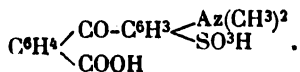
tant le sel d'argent par CH_3I ; 2° en faisant agir le méthylate de soude sur l'anhydride du mononitrile camphorique. Dans les deux cas, ils ont obtenu un produit cristallisant facilement en prismes orthorhombiques fondant au début à $32-35^\circ$ et ne passant le point de fusion de $40-41^\circ$ qu'à la suite d'une série de cristallisations répétées. Les auteurs n'ont pas remarqué que cet éther possède une odeur de pipéridine comme l'indiquent les savants italiens.

Cet éther, traité par du méthylate de soude sec et de l'iodure de méthyle, n'a pas donné le dérivé de substitution $\text{C}^8\text{H}^{13}(-\text{CH}_3) \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix}$ cherché. En partant d'un éther $\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix}$ fondant à $34-35^\circ$, ils sont tombés sur le même produit $\text{C}^8\text{H}^{14} \begin{smallmatrix} \text{CAz} \\ \text{COOCH}_3 \end{smallmatrix}$ fondant à $40-41^\circ$. Y a-t-il stéréoisomérisie entre l'éther fondant à $34-35^\circ$ et celui fondant à $40-41^\circ$?

Une autre transformation aurait pu s'opérer. L'éther méthylque du mononitrile camphorique a la même composition que la méthylcamphorimine. Or, celle-ci fond à la même température que la modification de l'éther méthylque $40-41^\circ$. Les auteurs ont donc préparé la méthylcamphorimine et ont constaté qu'elle diffère de son isomérisie comme forme cristalline et comme pouvoir rotatoire, ainsi que le montrent les mesures suivantes :

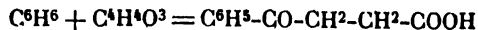
Méthylcamphorimine..... $(\alpha)_D = +17^\circ 46'$
 Ether méthylque du mononitrile camphorique. $(\alpha)_D = +64^\circ 17'$ à $65^\circ 8'$.

MM. A. HALLER et GUYOT décrivent un dérivé sulfoné de l'acide diméthylamidobenzoylbenzoïque, qu'ils obtiennent avec un rendement de 80 0/0, en chauffant pendant deux heures, à $115-125^\circ$, 1 partie de l'acide précédent avec 4 parties d'acide sulfurique à 30 0/0 d'anhydride. Cet acide sulfoné se présente en belles aiguilles blanches, très peu solubles dans tous les dissolvants et répond à la formule



Son sel de baryum est en gros prismes incolores, renfermant 4,5 mol. d'eau de cristallisation.

M. KLOBB ayant eu l'occasion de préparer de l'acide benzoylpropionique, d'après le procédé de Bürcker (1) :



(1) *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 26, p. 433.

a remarqué que l'opération était facilitée par l'emploi d'un benzène pur, exempt de thiophène. On évite la formation de produits bruns et le rendement est augmenté d'autant. Le benzène a été purifié d'après les indications de MM. Haller et Midul (1). On fait bouillir au réfrigérant ascendant, un mélange de 10 gr. d'anhydride succinique, 15 gr. de chlorure d'aluminium et 120 gr. de benzène pur; au bout d'une heure et demie environ, le dégagement d'acide chlorhydrique est terminé. On reprend par l'eau, ce qui dégage assez de chaleur pour volatiliser une partie de la benzine et il se forme deux couches à peine colorées. La couche supérieure benzénique est décantée, distillée et le résidu repris par l'eau bouillante. Par refroidissement, il se dépose des paillettes peu colorées d'acide benzoylpropionique (environ 8 gr.). On achève la purification du produit en précipitant par la ligroïne sa solution dans l'éther. D'après M. Bürcker, l'acide benzoylpropionique retient 1 molécule d'eau de cristallisation. M. Klobb n'a jamais obtenu que des cristaux anhydres fondant à 116°, quel que soit le dissolvant employé, eau, alcool ou éther. L'acide préparé au moyen de l'acide phénylcyanacétique, d'après la réaction :



ne retient pas non plus d'eau de cristallisation.

M. FÉRÉE obtient, par électrolyse d'une solution concentrée de chlorure de calcium, avec une densité de courant de 2,5 amp. par centimètre carré d'électrode mercurielle et par l'emploi d'un diaphragme, un amalgame liquide qui, passé à travers la peau de chamois, laisse un résidu qui s'oxyde immédiatement. 1000 gr. de cet amalgame, distillés sous une pression de 12 mm. donnent 12 gr. d'un amalgame riche, contenant 13 0/0 de métal. Ce dernier amalgame est d'un gris blanchâtre; calciné dans un courant d'azote, il donne, comme M. Maquenne l'a montré, un azoture de calcium sur la composition duquel M. Férée se propose de revenir.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 15, p. 1065.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**N° 112. — Lumière jaune pour polarimètre ;
par M. François DUPONT.**

Tous les chimistes connaissent les difficultés que l'on éprouve pour se procurer, à l'aide du brûleur à gaz ou de l'éolipyle, une lumière jaune convenable pour les observations polarimétriques. Le chlorure de sodium, exclusivement employé jusqu'ici, fond, en effet, difficilement, surtout quand on le laisse accumuler dans la nacelle de platine. La chaleur du brûleur n'est plus alors suffisante pour fondre la masse et volatiliser le sel, de sorte que la flamme reste blanche, tout au moins sur une grande étendue. Et c'est surtout avec l'éolipyle que cet inconvénient devient fréquent. D'autres fois, il arrive que le sel décrépite obstinément et que le chimiste s'épuise en vain à remplir la nacelle.

Il résulte de tout cela que souvent la polarisation est déterminée à l'aide d'une flamme peu éclairante et dans laquelle se trouve beaucoup de lumière blanche. Les observations sont ainsi difficiles à faire, et, la plupart du temps, elles sont plus ou moins faussées par les colorations qui se produisent dans le champ de l'appareil.

Pour obvier à ces inconvénients, j'ai essayé de remplacer le chlorure de sodium par différents sels de soude ; mais aucun ne se comporte d'une façon convenable. Ils sont ou trop ou trop peu fusibles, ou bien leur flamme n'est pas suffisamment éclairante ou n'est pas assez fixe.

Toutefois, j'ai trouvé dans le mélange de chlorure de sodium et de phosphate tribasique de soude, fondu dans une proportion voisine de leurs poids moléculaires, un sel qui convient parfaitement et donne des résultats merveilleux. Ce mélange fond plus facilement que le sel marin seul ; il ne décrépite jamais ; il donne une lumière d'un jaune étincelant et d'une fixité remarquable. Les observations polarimétriques deviennent ainsi excessivement faciles et précises.

N° 113. — Précipitation du chlorure cuivrique par l'aluminium. Réponse aux remarques de M. Tommasi ; par M. J.-B. SENDERENS.

Dans le petit alinéa de mes mémoires : *Sur les précipitations métalliques*, consacré à l'action de l'aluminium sur le chlorure cui-

vrique, M. Tommasi me reproche de n'avoir pas cité la note qu'il a publiée en 1882 dans le bulletin de la Société chimique (V. *Bull. Soc. chim.*, 20 avril 1897).

M. Tommasi qui m'accuse d'ignorer absolument ses expériences, doit certainement savoir que celles de M. Cossa, que j'ai citées, remontent à l'année 1870 et sont par conséquent bien antérieures aux siennes (*Bull. Soc. chim.*, t. 14, p. 199). Il est vrai que dans le mémoire de M. Cossa, il n'est question ni d'oxychlorures, ni de dégagement d'hydrogène, et voilà pourquoi ce savant avait eu l'obligeance de m'adresser une lettre dans laquelle il complétait ses premières indications. Au surplus, ce dégagement d'hydrogène et la formation d'alumine qui en est la conséquence n'avaient rien de très neuf puisque dès 1854, Sainte-Claire Deville les avait constatés dans l'action de l'aluminium sur les solutions de chlorure d'aluminium (*Ann. Chim. Phys.*, 3^e série, t. 43, p. 17).

Pour ma part, je me suis donc contenté d'indiquer que l'action de l'aluminium sur le chlorure cuivrique était d'autant plus vive que les liqueurs étaient plus concentrées, et que de plus, le dégagement d'hydrogène se poursuivait à froid après la précipitation totale du cuivre, comme il était facile de le prévoir. Ce sont deux faits de bien minime importance et qui pourraient cependant expliquer la proportion variable d'alumine dans les oxychlorures de M. Tommasi. Quant aux oxychlorures eux-mêmes, M. Tommasi, bien qu'il donne leur formule, reconnaît qu'ils ne constituent pas, à proprement parler, des composés définis. Il pouvait dès lors sembler plus prudent de ne considérer que la proportion d'alumine qui se trouvait dans la dissolution, mêlée avec le chlorure. C'est ce que j'ai fait et cela suffisait d'ailleurs au but que je m'étais proposé.

N° 114. — Sur le borate de lithine; par H. LE CHATELIER.

Le lithium présente des analogies multiples; par sa chaleur spécifique et la fusibilité de ses composés, il se rapproche des métaux alcalins; par l'insolubilité du carbonate, du phosphate et du fluorure, par l'hydratation de l'azotate et du chlorure, il se rapproche des métaux alcalino-terreux. J'ai pensé que l'examen de ses borates pourrait, par leur composition même, établir des analogies plus précises, en raison des variations considérables que l'on observe d'un métal à un autre dans le nombre et la composition des borates de chacun d'eux.

Examiné à ce point de vue, le lithium se confond avec les métaux alcalins. L'acide borique fondu avec le carbonate de lithine, donne un seul borate monobasique, qui se présente en lamelles nacrées du système triclinique, à double réfraction énergétique. Au moment de la solidification, il se produit un rochage énergétique, amené par le dégagement des gaz dissous dans le sel fondu. Un plus grand excès de carbonate de lithine ajouté à l'acide borique, n'est pas décomposé. L'acide borique ne déplace qu'un équivalent d'acide carbonique, comme Mallard l'a signalé autrefois pour les carbonates alcalins.

Par voie humide, l'acide borique ne déplace qu'un demi-équivalent d'acide carbonique en donnant naissance à un biborate analogue au borax, mais ce sel est tellement soluble, qu'il m'a été impossible de l'isoler par cristallisation.

$\text{Bo}^2\text{O}^3 \cdot \text{Li}^2\text{O} \cdot 16\text{H}^2\text{O}$. — Le borate monobasique hydraté peut s'obtenir par l'action de l'eau sur le borate anhydre. Ce sel présente quelques particularités intéressantes qui m'ont engagé à en faire l'étude détaillée.

Le borate fondu, finement pulvérisé et gâché avec de l'eau fait prise en s'hydratant avec une rapidité comparable à celle du plâtre. Abandonné en gros morceaux dans l'eau froide, l'hydratation se produit encore, mais avec une grande lenteur. Dans l'eau bouillante, le sel anhydre se dissout rapidement, et par refroidissement la liqueur laisse déposer de beaux cristaux du sel hydrate; c'est là le mode de préparation que j'ai exclusivement employé.

Ce sel a été analysé en dosant l'eau par calcination et la lithine au moyen d'une solution titrée d'acide chlorhydrique en employant l'héliantine comme indicateur. Les résultats sur 2 grammes de matière ont été :

	Observé.	Calculé.
H^2O	1,490	1,483
Li^2O	0,153	0,155
Bo^2O^3 (diff.)	0,357	0,362

Ce qui correspond exactement à la formule :



La densité de ce sel est de 1,397 à 14°7.

D'après l'examen que M. Termier a bien voulu faire, ce sel cristallise dans le système rhomboédrique et est absolument uniaxe, sans aucune apparence de polarisation rotatoire.

J'ai observé les chaleurs de formation suivantes :

Chaleur d'hydratation :	Cal
$\text{Bo}^2\text{O}^3, \text{Li}^2\text{O} (100^{\text{gr}} \text{ sol.}) + 16\text{H}^2\text{O} (\text{liq.}) = \text{sel hydraté sol.} \dots$	43,4
Chaleur de dissolution :	
$\text{Bo}^2\text{O}^3, \text{Li}^2\text{O}, 16\text{H}^2\text{O}$ dans 10 litres d'eau.....	— 28,4
Chaleur de combinaison :	
Bo^2O^3 (dissous) + LiHO (diss.) dans 10 litres.....	$2 \times 9,3$
Bo^2O^3 (dissous) + LiOH (diss.).....	7,8

Les chaleurs de combinaison sont un peu inférieures à celles de la soude ; cela peut s'expliquer par la dissociation plus avancée du borate de lithine en raison de la dilution des liqueurs nécessitée par la faible solubilité du sel.

Enfin, ce sel fond à 47° dans son eau de cristallisation, sans laisser aucun résidu solide, comme le font également l'hyposulfite de soude et certains hydrates du chlorure de calcium. A l'ébullition, ce sel fondu perd progressivement son eau, et la dissolution devient de plus en plus visqueuse, jusqu'à permettre de retourner le vase, sans que l'on voit aucun nouvel hydrate se déposer.

L'abaissement moléculaire du point de congélation de ses solutions diluées est de 100, c'est-à-dire qu'en admettant la proportionnalité des abaissements aux poids de sel dissous, le point de congélation d'une solution fictive renfermant une molécule du sel, soit 100 grammes dans 100 grammes d'eau serait -100° . La solution eutectique du sel, c'est-à-dire celle pour laquelle la glace et le sel cristallisent simultanément et qui par suite présente le point de solidification minimum, renferme $0^{\text{gr}},60$ de sel anhydre dans 100 grammes d'eau et se congèle à $-0^\circ,6$.

La solubilité du sel croît très rapidement avec la température jusqu'au point de fusion du sel cristallisé ; puis la concentration de la dissolution croissant au delà de celle correspondant à la composition de l'hydrate, les points de cristallisation s'abaissent de nouveau, donnant lieu à un phénomène analogue à celui que M. Roozboom a signalé pour la première fois dans le cas du chlorure de calcium et que j'ai depuis étudié pour un grand nombre de mélanges de sels et d'alliages métalliques. Ce point de cristallisation s'abaisse jusqu'à 34° , point auquel on rencontre une seconde branche de la courbe de solubilité ; mais la viscosité des solutions très concentrées rend toute mesure précise impossible, et je n'ai pu reconnaître si, à partir de ce point, c'est le sel anhydre ou un nouvel hydrate qui se dépose de la solution.

Le tableau numérique ci-dessous résume les résultats de mes

mesures. Les chiffres de solubilité *s* donnent les poids de sel anhydre dans 100 parties d'eau.

<i>s.</i>	<i>t.</i>	<i>s.</i>	<i>t.</i>
GLACE.			
0°	0°	0°50	—0°50
0,25	—0,27	Eutectique.	~ 0,60
SEL.			
0	0	30,0	45
0,85	1	23,1	45,8
1,77	14	27,3	46,5
1,91	15	33,3	47
3,7	27,5	33,3	47
5,38	31,5	37,3	47,5
9,1	37,5	51,7	41,7
14,3	43	Point double	34

La courbe est continue avec une tangente verticale correspondant à une composition de la dissolution très voisine de celle du sel cristallisé.

Le sel cristallisé abandonné à l'air libre s'effleurit lentement en absorbant en même temps l'acide carbonique de l'air.

N° 115. — Sels basiques de cadmium; par M. TASSILLY.

L'action des oxydes métalliques, sur les sels haloïdes correspondants, m'a fourni deux nouveaux composés du cadmium, un oxybromure et un oxyiodure.

Ces corps ont été obtenus en chauffant à 200°, en tube scellé, une solution concentrée de bromure ou d'iodure en présence d'oxyde de cadmium.

Les rendements sont extrêmement faibles. Les corps obtenus sont nettement cristallisés et agissent sur la lumière polarisée.

L'analyse a donné, pour l'oxyiodure, la formule $\text{CdI}^{\text{C}}\text{CdO}3\text{H}^{\text{O}}$.

	Trouvé.	Calculé.
Iode.....	46.45	46.35
	46.62	"
Cadmium	41.07	40.87

Ce corps est peu attaqué par l'eau. A 120°, il ne varie pas de poids, soit dans l'azote, soit dans l'air sec et privé d'acide carbonique.

En lumière parallèle, les cristaux présentent une extinction parallèle à l'axe longitudinal. En lumière convergente, on observe une lemniscate. Le cristal est biréfringent à axes très écartés.

L'oxybromure se présente en cristaux très petits, répondant à la formule $\text{CdBr}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{CdO} \cdot 3\text{H}^{\frac{1}{2}}\text{O}$ et agissant sur la lumière polarisée.

	Trouvé.	Calculé.
Brome.....	36.44	35.24
Cadmium	48.90	49.33

Je rappellerai que M. de Schulten (1) a obtenu vers 200°, en tube scellé, par l'action du marbre sur le chlorure ou le bromure de cadmium, un oxychlorure et un oxybromure, tous deux cristallisés et répondant respectivement aux formules $\text{CdCl}^{\frac{1}{2}}\text{CdOH}^{\frac{1}{2}}\text{O}$ et $\text{CdBr}^{\frac{1}{2}}\text{CdOH}^{\frac{1}{2}}\text{O}$. Leur stabilité à chaud lui a fait attribuer à ces corps les constitutions



M. Habermann (1) a obtenu un oxychlorure amorphe de même formule en ajoutant de l'ammoniaque à une solution froide de chlorure de cadmium, tant qu'il se fait un précipité. On porte ensuite à l'ébullition, on laisse reposer et l'on sépare le précipité qu'on sèche sur chaux vive sous cloche.

En opérant de la même façon sur le bromure et sur l'iodure, j'ai obtenu deux composés répondant à des formules définies ; mais la préparation de ces corps exige quelques précautions. En effet, si l'on verse de l'ammoniaque concentrée dans des solutions de chlorure et bromure au 1/5 et d'iodure au 1/7, on obtient en même temps un sel basique et un sel ammoniacal dont la séparation est difficile. En opérant sur des solutions plus étendues (1/10) et en ajoutant de l'ammoniaque également diluée (ammoniaque à 22° étendue de son volume d'eau), on obtient d'abord un précipité de sel basique, et, plusieurs heures après la décantation, il se forme dans l'eau-mère des cristaux de sel ammoniacal. On peut même éviter la formation des sels ammoniacaux en limitant strictement la proportion d'ammoniaque.

Les sels ammoniacaux obtenus dans ces conditions répondent aux formules $\text{CdCl}^{\frac{1}{2}}2\text{AzH}^3$, $\text{CdBr}^{\frac{1}{2}}2\text{AzH}^3$, $\text{CdI}^{\frac{1}{2}}2\text{AzH}^3$.

Ces corps sont identiques à ceux obtenus par dissolution des sels de cadmium correspondants dans l'ammoniaque.

(1) *Comptes rendus*, t. 106, p. 1674.

(1) *Monatshelte*, t. 5, p. 432, et *Bull. Soc. chim.*, 2^e série, t. 44, p. 122.

L'oxybromure $\text{CdBr}^2\text{CdOH}^2\text{O}$ et l'oxyiodure $\text{CdI}^2\text{CdOH}^2\text{O}$ ont donné à l'analyse :

Oxybromure.

	Trouv.	Calculé.
Brome.....	37.14	38.29
Cadmium.....	54.23	53.58

Oxyiodure.

Iode.....	49.77	49.63
Cadmium.....	43.54	43.75

Les sels basiques de cadmium obtenus par précipitation sont décomposables par l'eau.

Je ferai encore remarquer que, dans l'action de l'ammoniaque sur les sels de cadmium dissous, les proportions de sels basiques obtenues vont en décroissant de l'oxychlorure à l'oxyiodure, tandis qu'au contraire, les proportions de sel ammoniacal vont en croissant du chlorure à l'iodure.

Le chlorure paraîtrait donc donner plus facilement un sel basique qu'un sel ammoniacal ; l'inverse aurait lieu pour l'iodure. L'étude thermochimique de ces divers corps, dont je m'occupe actuellement, donnera sans doute la raison de ces faits.

En terminant, il y a lieu de faire observer que les sels basiques de cadmium sont toujours formés à molécules égales, contrairement à ce qui se passe pour les sels de zinc, qui sont susceptibles de fixer un nombre variable de molécules d'oxyde pour donner naissance à des sels ne répondant pas à un type général, comme cela existe pour un certain nombre de métaux.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale de la Sorbonne.)

N° 116. — Sur le licarhodol droit ; par MM. Ph. BARBIER et G. LÉSER.

L'existence du licarhodol droit, préparé par l'un de nous à partir du licaréol gauche ayant été mise en doute par quelques chimistes, qui, par le seul examen de ses propriétés organoleptiques ont cru devoir l'identifier au lémonol (géraniol), nous revenons sur la question avec plus de détails, afin que nos expériences puissent être répétées et contrôlées.

Préparation du licarhodol droit. — Le licaréol pur provenant de l'essence de linaloë, bouillant à 86-88° sous 10 mm. et présentant un pouvoir rotatoire $\alpha_p = -12^\circ,45$, est chauffé pendant 8 h. entre 150 et 160° avec son poids d'anhydride acétique. Au bout

de ce temps l'acide acétique est éliminé par des lavages successifs, le produit de la réaction est desséché et rectifié au vide en trois fractions :

1° De 50 à 80°, sous 10 mm.

2° De 80 à 105°, sous 10 mm.

3° De 105 à 130°, sous 10 mm.

La première fraction qui contient tous les produits passant avant 80° et qui est constituée principalement par un mélange de terpènes tétratômiques $C^{10}H^{16}$ est mise de côté.

La seconde qui renferme encore du licaréol non altéré est de nouveau soumise à l'action de l'anhydride acétique dans les conditions indiquées ci-dessus.

La troisième partie, enfin, soumise à un fractionnement minutieux dans le vide, à l'aide de l'appareil à colonne, fournit abondamment un liquide incolore, d'odeur agréable, bouillant à 119-120° sous une pression de 10 mm. et qui présente la composition de l'éther acétique d'un alcool $C^{10}H^{18}O$:

Matière.....	0,4484 ^{gr}
CO ²	1,1962
H ² O	0,4137

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{17}(C^2H^4O^2)$.
C.....	72.75	73.16
H.....	10.25	10.20

En opérant sur 3 kilogrammes de licaréol nous avons obtenu un peu plus d'un kilogramme d'éther licarhodylacétique à l'état de pureté.

Les portions supérieures, qui sont assez abondantes, renferment un éther oxyde bouillant vers 145-150° sous 10 mm. et répondant à la formule $(C^{10}H^{17})_2=O$, dont nous n'avons pas poursuivi l'étude.

La saponification de l'éther acétique se fait en ajoutant peu à peu et à la température du bain-marie une dissolution alcoolique de potasse contenant la quantité théorique de potasse, de façon à éviter un excès d'alcali. Après un chauffage à 100° d'environ 1 h. on précipite par l'eau, on lave à l'eau à plusieurs reprises et l'on soumet le produit de la réaction à la distillation fractionnée dans le vide. L'alcool résultant de la saponification est presque pur et passe à la première rectification entre 105 et 115° sous 10 mm. Une seconde rectification fournit un liquide bouillant régulièrement entre 112-114° sous 9 mm.

Le licarhodol est incolore, légèrement huileux ; il est doué d'une odeur agréable, peu intense, se rapprochant de celle du licaréol. Sa densité à 0° égale : 0,904 ; il est dextrogyre et son pouvoir rotatoire pour la raie D est $\alpha_D = +4^{\circ},8'$.

Il donne à l'analyse des chiffres correspondant à la formule $C^{10}H^{18}O$:

Matière.....	0,2714 ^{gr}
CO ²	0,7732
H ² O.....	0,2862

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{10}H^{18}O$.
C.....	77.70	77.92
H.....	11.72	11.69

Le rendement a été de 800 gr. pour la quantité d'acétate indiquée plus haut.

Nous sommes donc partis du *licaréol lévogyre*, bouillant à 86-88° sous 10 mm., pour aboutir au *licarhodol dextrogyre*, bouillant 25° plus haut, c'est-à-dire aux environs du point d'ébullition du lémonol (géraniol), et comme ce dernier est inactif par constitution, il nous a paru légitime de conclure à l'isomérisie du licarhodol et du lémonol.

Oxydation du licarhodol. — Pour vérifier cette conclusion, nous avons soumis le licarhodol à l'action d'une dissolution étendue de permanganate de potassium, employée en quantité suffisante pour faire disparaître les deux liaisons éthyléniques par fixation d'eau et d'oxygène, conformément à la méthode de Wagner ; puis nous avons oxydé l'alcool ainsi transformé par le mélange chromosulfurique. Dans ces conditions il se produit abondamment de la diméthylcétone qui a été recueillie et caractérisée par sa semi-carbazone. La solution aqueuse verte, agitée à cinq reprises différentes avec de fortes quantités d'éther a abandonné une huile visqueuse, qui, dans le vide sec, ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline.

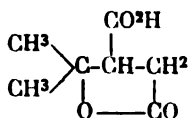
En lavant cette masse à l'éther anhydre on dissout la substance visqueuse et il reste un produit cristallisé, blanc, fusible à 174° et présentant les réactions d'un acide. A l'analyse cette matière a donné les chiffres correspondant à la formule $C^7H^{10}O^4$:

Matière.....	0,2344 ^{gr}
CO ²	0,4526
H ² O.....	0,1370

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{10}O^4$.
C.....	52.66	53.16
H.....	6.49	6.33

La composition centésimale et le point de fusion ne laissent aucun doute sur la nature de ce corps qui est l'acide térébique :



L'éther qui a servi à laver les cristaux d'acide térébique, évaporé au bain-marie, laisse un liquide huileux qui passe à la distillation à la température de 143° environ sous 10 mm. en abandonnant un résidu qui fournit de nouvelles quantités d'acide térébique.

Ce liquide huileux est constitué par de l'acide lévulique dont nous avons préparé la phénylhydrazone cristallisée. Il faut remarquer que dans cette oxydation l'acide térébique se forme en quantité prépondérante.

L'oxydation ménagée du licarhodol à l'aide d'un mélange chromosulfurique capable de dégager O^2 par molécule d'alcool mis en œuvre s'effectue très incomplètement ; nous avons pu isoler, à côté d'une forte proportion de licarhodol inaltéré (40 0/0 environ) :

1° De la méthylhepténone $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{CH}^3$, 35 0/0 environ ;

2° Une petite quantité, 7 à 8 0/0 de lémonal (géraniol-citral), que nous avons transformé successivement en oxime, nitrile, acide et enfin en paratoluide fusible à 93° ;

3° Environ 2 à 3 0/0 d'un acide huileux bouillant à 170-180°, sous 7 mm. Cet acide en dissolution alcaline aqueuse donne de l'iodoforme par l'action de l'hypobromite de sodium en présence d'iodure de potassium, ce qui indique dans sa molécule l'existence d'un groupe $\text{CH}^3 - \text{CO} -$. Soumis à l'analyse, cet acide a donné les résultats suivants :

Matière.....	gr
CO^2	0,2624
H^2O	0,6208
	0,2079

soit en centièmes :

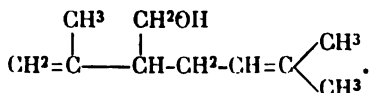
	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^{10}O^4$.
C.....	64.52	63.53
H.....	8.80	8.24

Les résultats de cette combustion, quoique défectueux à cause des difficultés rencontrées dans la purification de l'acide, sont néanmoins suffisants pour mettre hors de doute la formation de l'acide méthylhepténone-carbonique, surtout si l'on tient compte de l'analyse des sels de baryum et de calcium qui ont été donnés dans un mémoire précédent (1);

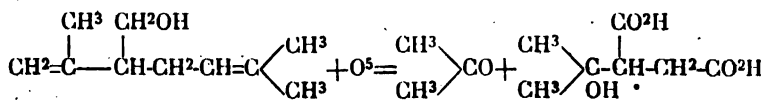
4° Enfin il reste 14 à 15 0/0 d'une matière huileuse, brune, à odeur forte, bouillant à haute température, sans point fixe, dont il nous a été impossible de rien tirer de net.

Les expériences que nous venons de décrire confirment les recherches antérieures exécutées par l'un de nous et démontrent que dans l'alcool $C^{10}H^{18}O$ bouillant à 112-114° sous 9 mm., qui prend naissance par l'action de l'anhydride acétique sur le licaréol, il existe une forte proportion d'un alcool différent du lémonol (géraniol). C'est à cet alcool que nous donnons le nom de licarhodol.

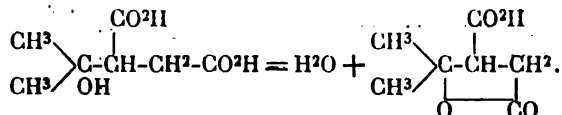
Ces expériences nous permettent également d'établir la constitution du licarhodol; en effet, l'oxydation permanganique, suivie d'une oxydation chromique transforme nettement le nouvel alcool en diméthylcétone et en acide térébique. En tenant compte de ce fait et en observant que le licarhodol est actif, possède deux liaisons éthyliques, nous pouvons lui attribuer la constitution suivante :



L'oxydation profonde donnera :

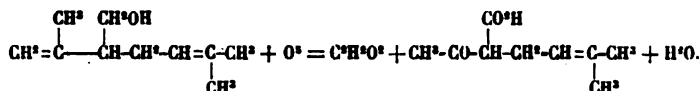


et l'acide diatérébique formé, ne pouvant, comme on sait, exister à l'état libre, perd les éléments de l'eau, et c'est son anhydride, l'acide térébique qui prend naissance :

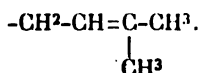


La production de l'acide méthylhepténone-carbonique et de la

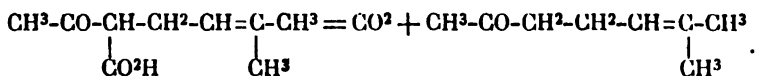
méthylhepténone que l'on observe dans l'oxydation chromique ménagée, s'explique tout aussi aisément :



Cet acide méthylhepténone-carbonique n'est autre chose qu'un acide acétylacétique dans lequel l'un des hydrogènes acides serait substitué par le résidu non saturé :



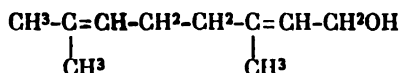
Comme tous les dérivés analogues, il perd facilement CO^2 et l'on a :



Le produit obtenu est bien la méthyle-2, heptène-2, one-6, identique à la méthylhepténone naturelle.

La molécule du licarhodol est donc caractérisée par son aptitude à fournir l'acide térébique, l'acide méthylhepténone-carbonique et la méthylhepténone.

Si, d'autre part, on examine la formule de constitution du lémonol parfaitement établie par des expériences synthétiques (1) :



il est aisé de se rendre compte que l'enchaînement atomique qui le caractérise ne peut en aucun cas conduire à l'acide térébique et à l'acide méthylhepténone-carbonique.

Par oxydation profonde il donne en effet naissance à l'acide lévulique et à la diméthylcétone; par une oxydation plus ménagée, au lémonal (cital) et à la méthylhepténone.

Ces résultats, s'ils ne laissent aucun doute sur l'existence du licarhodol comme espèce chimique définie, montrent aussi que le produit que nous avons obtenu n'est pas pur, car à l'oxydation ménagée il donne une petite quantité de lémonal (cital), ce qui

(1) *Comptes rendus*, t. 122, p. 393.

dénote la présence d'une quantité correspondante de lémonol; nous avons échoué dans toutes les tentatives faites en vue de nous procurer un licarhodol absolument pur.

N° 117. — Sur quelques propriétés de la caféine;
par **M. E. TASSILLY.**

Ayant entrepris l'étude des procédés de dosage de la caféine dans le café, j'ai été amené à examiner quelques propriétés de la caféine sur lesquelles les auteurs ne paraissent pas d'accord. Je vais exposer dans cette note les principaux résultats que j'ai obtenus sur ce sujet.

I. Action de la chaleur sur la caféine hydratée. — La caféine qui cristallise anhydre des dissolvants organiques, entraîne quand elle se sépare de l'eau une molécule de ce corps dont elle se sépare à une température qui est loin d'être bien établie. Certains auteurs admettent que l'élimination est complète à 110°; d'autres prétendent que la température de 150° est à peine suffisante pour obtenir ce résultat.

J'ai tenté de faire disparaître ces divergences d'opinion en soumettant la caféine hydratée à l'action de la chaleur et en dosant l'azote dans les produits obtenus à diverses températures.

J'ai fait cristalliser dans l'eau de la caféine du commerce. Les cristaux obtenus ont été essorés puis séchés à l'air libre pendant une semaine. Le corps ainsi préparé a donné à l'analyse en adoptant la formule $C^8H^{10}Az^4O^2.H^2O$:

	Trouvé.	Calculé.
Azote 0/0.....	26.37	26.41

Ce corps commence à perdre de son poids vers 50-55°; si l'on continue à chauffer la perte augmente; vers 110° elle est de 6,93 0/0. Pour que la caféine soit complètement déshydratée, cette perte devrait être de 8,49 0/0. A 150° la caféine perd une nouvelle portion de son eau de cristallisation, mais il y a en même temps volatilisation et l'on ne peut évaluer la perte d'eau par pesée. Les dosages d'azote ont fourni :

	Caféine séchée		Théorie pour la caféine anhydre.
	à 110°.	à 150°.	
Azote 0/0.....	27.9	28.30	28.81

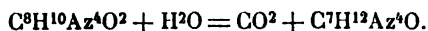
On peut donc conclure de ces expériences que l'élimination de la molécule d'eau de la caféine hydratée n'est pas complète même à la température de 150°. La caféine est d'ailleurs volatile à cette

température tandis qu'à 110° la caféine anhydre ne varie pas sensiblement de poids. M. Pückner (1), dans un travail publié récemment, admet que la caféine hydratée abandonnée sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant perd la totalité de son eau.

II. *Entrainement de la caféine par la vapeur d'eau.* — J'ai examiné si la caféine était susceptible d'être entraînée par la vapeur d'eau, c'est-à-dire si l'évaporation d'une solution de caféine au bain-marie pouvait s'effectuer sans perte de produit.

J'ai chauffé au bain-marie 0^{gr},508 de caféine hydratée en dissolution dans 250 cc. d'eau. Après évaporation à sec et dessiccation à 110° j'ai retrouvé 0^{gr},4725 de caféine. La perte 0^{gr},0344 soit 6,99 0/0 correspond sensiblement à la perte éprouvée par la caféine hydratée (6,93 0/0) quand elle a été soumise à la température de 110° on peut donc admettre qu'il n'y a pas entrainement de caféine par la vapeur d'eau au bain-marie ou que la perte subie est de l'ordre des erreurs d'expérience (0,03 0/0).

III. *Action des alcalis sur la caféine.* — On sait que la baryte en présence de l'eau à l'ébullition transforme la caféine en caféidine



En ce qui concerne la chaux, les auteurs ne sont pas d'accord; Allen (*Commercial organic analysis*, t. 3, 2^e partie) prétend que la chaux décompose la caféine, tandis que Biérix (*Le Thé*, 1892) affirme le contraire et nie la production d'ammoniaque dans ces conditions. Afin de me rendre compte de la valeur de cette décomposition, la supposant possible, j'ai effectué les expériences suivantes :

On fait bouillir pendant 1 heure un mélange de :

Caféine.....	2 ^{gr}
Chaux éteinte.....	20
Eau.....	200 ^{cc}

On recueille les produits de la distillation dans 10 cc. d'acide sulfurique décinormal. Cet acide a été ensuite titré à nouveau, au moyen d'une solution décinormale de soude; 1^{cc},3 d'acide sulfurique a été saturé par l'ammoniaque ce qui correspond à un dégagement de 0^{gr},0022 d'ammoniaque. Si l'on prend l'ammoniaque comme terme ultime de la transformation de la caféine sous l'influence de la chaux et si l'on suppose que tout l'azote de ce corps est passé à l'état d'ammoniaque, la perte en caféine serait, dans les conditions

(1) Note sur le dosage de la caféine (*Mon. scientif.*, 1897, p. 230).

mentionnées ci-dessus et pour une ébullition d'une heure, de 0^{gr},0062 pour 2 gr. de caféine soit une perte de 3 0/00.

Au bout d'une heure le dégagement d'ammoniaque n'est pas terminé ce dont on peut s'assurer en recueillant dans un tube refroidi une petite portion du liquide distillé lequel présente les réactions de l'ammoniaque.

Une même expérience destinée à servir de témoin a été faite sur 20 gr. de chaux et 200 cc. d'eau, sans caféine. Les produits de la distillation recueillis pendant 1 heure dans 10 cc. d'acide sulfurique décinormal n'ont saturé que 0^{cc},1 de cet acide. La liqueur distillée ne présente pas les réactions de l'ammoniaque. Il résulte de ces faits que la caféine en solution dans l'eau est décomposée par la chaux à 100°. Il se dégage lentement mais d'une façon continue de l'ammoniaque.

La même série d'essais a été répétée avec la magnésie. Le dégagement d'ammoniaque est extrêmement faible. La présence de ce corps est à peine mise en évidence par le réactif de Nessler. Le titrage alcalimétrique de l'acide, dans lequel on a reçu le liquide distillé pendant une heure, n'accuse aucun dégagement d'ammoniaque.

On en conclut que si la magnésie n'agit pas sur la caféine, il n'en est pas de même de la chaux et ce corps, ainsi que la baryte, amène la décomposition de la caféine en présence de l'eau à 100°. Avec la baryte la décomposition ne se borne pas à la production de caféidine. Les termes ultimes de la réaction sont les acides carbonique et formique, l'ammoniaque, la méthylamine et la sarcosine ou méthylglycocolle.

On remarque que le dosage de l'ammoniaque ne donnerait pas une mesure exacte de la décomposition de la caféine en présence de la baryte, puisqu'une portion de l'azote de la caféine est retenu à l'état de sarcosine.

En l'absence de faits plus précis concernant l'action de la chaux la seule présence de l'ammoniaque montre qu'il y a décomposition, mais la quantité d'ammoniaque obtenue ne peut être considérée comme donnant la mesure d'un phénomène dont les diverses phases ne sont pas exactement connues.

IV. *Partage de la caféine entre ses dissolvants.* — M. Pücker (1), qui a repris dernièrement l'étude de la marche de l'extraction par le chloroforme de la caféine en solution dans l'eau acidulée sulfurique à 10 0/0 (en poids puis en volume), a obtenu des résultats qui

1) *Loc. cit.*

montrent la difficulté que présente cette extraction lorsque la solution est fortement acide ; il y a par conséquent tout avantage à opérer en liqueur alcaline. D'autre part, j'ai essayé de déterminer le coefficient de partage de la caféine entre le chloroforme et l'eau chargée de salicylate de sodium et j'ai trouvé que ce dernier dissolvant cédait au chloroforme après un premier traitement à volume égal, 91 0/0 de la caféine totale. En doublant la proportion de salicylate on ne change rien au résultat.

J'avais pensé, à l'aide du coefficient de partage déterminé avec précision, pouvoir instituer une méthode rapide de dosage de la caféine dans le café, malheureusement les chiffres ne sont plus les mêmes quand on opère sur des produits naturels et la quantité de caféine cédée, après un premier traitement au chloroforme, par une solution résultant du traitement du café par le salicylate de sodium en solution aqueuse, n'est plus de 91 0/0 mais seulement de 65 0/0.

L'épuisement des solutions salicylées est d'ailleurs extrêmement long et les émulsions qui se produisent fréquemment, alors même qu'on a au préalable enlevé les matières grasses par le sulfure de carbone, ne sont pas de nature à faciliter cette opération.

Conclusions. — On peut, de ces diverses expériences, ainsi que des considérations qui en ont résulté, tirer les conclusions suivantes :

1° La caféine hydratée ne perd pas la totalité de son eau, même à 150°, température à laquelle elle se volatilise partiellement.

A 110° le poids de la caféine anhydre ne varie pas tandis que la caféine hydratée éprouve une perte de 6.98 0/0 ;

2° La caféine n'est pas entraînée par l'eau évaporée au bain-marie ;

3° La chaux décompose la caféine en solution aqueuse vers 100° avec production d'ammoniaque. La magnésie dans les mêmes conditions ne donne lieu à aucun dégagement d'ammoniaque ;

4° Le partage de la caféine entre ses dissolvants cesse d'être normal quand on opère sur des liqueurs contenant des matières extractives.

**N° 118. — Sur un isomère du disulfure de diphenylène ;
par M. P. GENVRESSE.**

J'ai déjà indiqué (*Bull. Soc. chim.*, t. 15, p. 1035), qu'en préparant le disulfure de diphenylène par l'action du soufre sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, on obtenait en même temps

un composé à peu près insoluble dans tous les dissolvants et se colorant en vert émeraude sous l'influence de l'acide sulfurique. Ce corps est un isomère du disulfure de diphénylène.

Préparation de l'isodisulfure de diphénylène chimiquement pur.

— On chauffe pendant trois jours au réfrigérant ascendant 500 gr. de benzène, 250 gr. de soufre et 50 gr. de chlorure d'aluminium ; on éteint pendant la nuit ; le chlorure d'aluminium n'est pas introduit en une seule fois, mais chaque matin par portions de 16 gr. Beaucoup d'hydrogène sulfuré se dégage et le contenu du ballon se solidifie de plus en plus. On traite ensuite par l'eau pour détruire le chlorure d'aluminium ; un peu de benzène coule d'abord, mais en très petite quantité, tenant en dissolution du disulfure de diphénylène ; le résidu solide essoré dans le vide abandonne encore un peu de benzène. Ce résidu solide contient du disulfure de diphénylène et son isomère ; on enlève le premier en épuisant le tout par l'acide acétique cristallisable bouillant, jusqu'à ce que ce dernier ne dissolve plus rien ou à peu près. On est du reste guidé dans la marche de l'opération par la coloration que le résidu donne avec l'acide sulfurique : l'acide sulfurique colore en violet le disulfure de diphénylène ; nous avons déjà dit qu'il colore en vert émeraude son isomère.

L'excès de soufre employé, et il y en a très peu, quand il s'en trouve, avec les proportions indiquées plus haut, s'enlève avec un peu de sulfure de carbone. Le rendement en résidu insoluble dans l'acide acétique cristallisable est d'à peu près 80 0/0 du benzène employé. Ce corps n'est pas encore pur ; il faut le traiter par le benzène bouillant qui en dissout à peu près 5 grammes par litre ; on filtre, on laisse refroidir ; un corps solide amorphe se dépose en petite quantité : 2 grammes à 2 grammes et demi par litre ; le benzène qui ne dépose plus rien est ensuite distillé à sec dans un ballon ; on recommence un grand nombre de fois la même opération, en se servant toujours, pour distiller le benzène, du même ballon, où un résidu solide s'accumule de plus en plus ; à la fin, pour aller plus vite, nous avons fait fonctionner deux appareils à la fois. Les produits obtenus d'abord sont des mélanges des deux isomères ; en effet leurs colorations avec l'acide sulfurique ne sont pas franchement vertes ; elles sont teintées de nuances violettes qui disparaissent peu à peu à mesure que l'on continue l'opération ; le résidu de la distillation du benzène contient cependant davantage de disulfure de diphénylène. Pour les analyses et tous les essais qui vont suivre, nous avons exclusivement employé le corps qui se déposait du benzène bouillant ; pour être sûr qu'il ne contient pas

de disulfure, nous l'avons retraits par le benzène bouillant et nous nous sommes servis seulement de ce que le benzène abandonnait par refroidissement. De nos recherches il résulte que dans l'action du soufre sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, il ne se forme que deux isomères ; en effet en traitant une partie du résidu solide primitif par le benzène jusqu'à ce qu'il ne restât plus rien, nous n'avons pas obtenu d'autres corps. J'ai déjà dit que le corps abandonné par le benzène sous l'influence du refroidissement était amorphe ; on l'obtient également amorphe en opérant avec le benzène sous pression. Je suis arrivé à l'avoir cristallisé, en très belles aiguilles, en le chauffant lentement au bain de sable dans une capsule en verre recouverte d'une capsule semblable ; le corps se sublime et se dépose cristallisé sur les parties froides de l'appareil. Il est bien évident que tout autre mode de sublimation le donnerait également cristallisé. — *Combustion*. Matière, 0^{gr},248 ; H²O, 0^{gr},081 ; CO², 0^{gr},602. — *Dosage du soufre*. Matière, 0^{gr},212 ; SO⁴Ba, 0^{gr},4515 ; ou en centièmes, trouvé : C, 66.2 ; H, 3.6 ; S, 29.25 ; calculé pour (C⁶H⁴S)² : C, 66.66 ; H, 3.7 ; S, 29.64.

Propriétés physiques. — Ce corps fond à 295° ; il commence à se sublimer bien avant de fondre, il est très peu soluble dans le benzène et peu dans le chloroforme ; il est insoluble dans l'acide acétique cristallisable, le sulfure de carbone, etc.

Propriétés chimiques : 1° *Action de l'acide chromique*. *Isodisulfone de diphénylène* C⁶H⁴<SO²>C⁶H⁴. — On obtient ce corps en traitant l'isodisulfure de diphénylène par l'acide chromique en suivant la méthode ordinaire pour cette sorte d'opération. Il m'a été impossible de l'obtenir cristallisé. — *Combustion*. Matière, 0^{gr},138 ; CO², 0^{gr},260 ; H²O, 0^{gr},040, ou en centièmes, trouvé : C, 51.3 ; H, 3.2 ; calculé pour (C⁶H⁴SO²)² : C, 51.4 ; H, 2.85.

Ce corps est blanc, il fond au-dessus de 360° en brun et sans se volatiliser ; il est très peu soluble dans le benzène, bien moins encore que l'isodisulfure de diphénylène. L'acide sulfurique ne lui communique aucune coloration ; traité par l'acide sulfurique fumant dans les conditions que j'indiquerai pour l'isodisulfure de diphénylène, il ne donne aucune matière colorante. Chauffé pendant une journée au bain d'huile à 200° avec l'acide sulfurique ordinaire, il se transforme en une substance insoluble dans l'acide sulfurique, mais tout entière soluble dans une grande quantité d'eau. Le corps nouveau ainsi obtenu ne cristallise pas, du moins dans les conditions où je me suis placé ; il est blanc, sa solution est inco-

lore; il précipite par le sulfate de cuivre. Je n'en ai pas poursuivi l'étude.

2° *Action de l'acide nitrique.* — L'acide azotique fumant réagit sur le disulfure de diphenylène; il y a dégagement de vapeurs rutilantes et finalement on obtient un corps qui doit être un mélange de la disulfone précédente, d'une petite quantité de disulfone nitrée et peut-être aussi d'un isomère du dithionyle de diphenylène. J'arrive à cette conclusion par suite d'analyses que j'ai faites. Je n'ai pu séparer les corps précédents, étant donné leur peu de solubilité dans tous les dissolvants. Le mélange devient rougeâtre, lorsqu'il est traité à froid par l'acide sulfurique dans lequel il se dissout; l'eau en précipite une substance blanche.

3° *Action de l'acide sulfurique fumant. Isodisulfure de trioxyphénylène* $C^6S^2H^4O^3$. — L'action de l'acide sulfurique fumant donne une matière colorante, isomère du disulfure de trioxyphénylène.

Préparation de la matière colorante. — On l'obtient en chauffant en tubes scellés à 120-125° pendant un jour une partie d'isodisulfure de diphenylène et 10 parties d'acide sulfurique fumant à 30 0/0 d'anhydride; les tubes ouverts dégagent une grande quantité d'anhydride sulfureux; le contenu intérieur des tubes est resté vert. Il se dissout complètement dans l'eau en lui communiquant une coloration rougeâtre. La solution neutralisée presque complètement par le carbonate de baryum (je dirai plus tard pourquoi il ne faut pas employer un excès de carbonate de baryum), filtrée et évaporée au bain-marie, laisse déposer de sa solution sulfurique la substance que j'ai annoncée; elle est alors cristallisée; on la dessèche, soit sur des assiettes, soit sur des plaques poreuses; on la reprend par l'alcool dans lequel elle se dissout; on évapore presque à siccité, on essore de nouveau sur des plaques poreuses, afin d'achever de se débarrasser de l'acide sulfurique entraîné, et on recommence de nouveau.

Cette préparation n'est autre, à très peu de chose près, que celle du disulfure de trioxyphénylène. La substance est ensuite pulvérisée et séchée à 100°, jusqu'à ce que son poids reste invariable. C'est alors qu'elle a été analysée. — *Combustion.* Matière, 0^{gr},194; H²O, 0^{gr},0465; CO², 0^{gr},264. — *Dosage du soufre.* Matière, 0^{gr},250; SO⁴Ba, 0^{gr},537 ou en centièmes, trouvé: H, 2,66; C, 37,7; S, 33,5; calculé pour $C^6S^2H^4O^3$: H = 2,4; C = 38,24; S = 34,04.

Poids moléculaire. — Son poids moléculaire a été déterminé avec l'appareil Raoult; le dissolvant employé était l'eau. — Matière.

1^{er}, 3485; H²O, 201,5; abaissement de température, 0°,07, soit comme poids moléculaire 181; la formule C³S²H⁴O² exigerait 188.

Propriétés physiques. — Ce corps est très soluble dans l'eau et dans l'alcool; il est hygrométrique, mais cependant beaucoup moins que son isomère. Ses solutions aqueuses et alcooliques sont rouge vineux; à l'état solide, il est brun; l'acide sulfurique le colore en vert. J'ai déjà dit qu'il se dépose cristallisé de sa solution dans l'acide sulfurique dilué; mais comme il est très hygrométrique, les angles ne tardent pas à s'arrondir. Je n'ai pu l'obtenir cristallisé de ses solutions aqueuses ou alcooliques. Il est insoluble dans le benzène, le chloroforme, l'éther de pétrole, etc., traité à chaud par ces dissolvants il ne leur abandonne rien.

Propriétés colorantes. — Il teint la soie non mordancée en gris cuivre et la laine également non mordancée en rouge lie de vin; ces couleurs résistent à l'eau de savon et à la lumière. Il ne teint pas le coton non mordancé comme le fait son isomère. Les teintures sont chaudes et denses en bain acide; elles sont atténuées et ternes en bain alcalin. La matière colorante appartient à une espèce unique et n'est pas un mélange; en effet, si l'on teint successivement avec le même bain, les nuances restent les mêmes, allant toutefois en s'affaiblissant au fur et à mesure que le bain lui-même s'affaiblit; j'ai montré les résultats obtenus à des teinturiers, ils n'ont pas hésité à dire qu'on n'avait affaire qu'à une seule matière colorante. Ils sont eux-mêmes arrivés aux mêmes conclusions avec les échantillons que je leur ai soumis.

La suite montrera du reste que nous ne devons pas nous trouver en présence d'un mélange.

Action du chlorure de sodium. — La solution aqueuse de l'isodisulfure de trioxyphénylène précipite lorsqu'on la traite par une solution de chlorure de sodium. Si l'on attend un jour avant de filtrer, le liquide qui baigne le dépôt passe incolore. Le précipité est brun rougeâtre; il contient jusqu'à 70 0/0 de chlorure de sodium; il y a là une véritable combinaison; en effet, il n'est plus soluble dans l'alcool; sa solution aqueuse n'a pas de propriétés colorantes; cependant il teint comme le corps qui lui a donné naissance, quand on l'acidule par l'acide sulfurique. Il eût été intéressant de déterminer cette combinaison; malheureusement je n'ai pu la débarrasser complètement du chlorure de sodium en excès; les échantillons examinés au microscope renfermaient toujours des cristaux de chlorure de sodium. La précipitation de l'isodisulfure de trioxyphénylène a été complète dans l'opération pré-

cédente ; en effet, le liquide filtré ne contenait pas de matière organique.

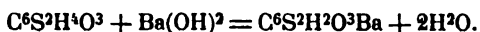
Action d'une solution titrée de soude. — J'ai déjà dit que la couleur de la solution de la matière colorante était rouge vineux ; elle devient noire lorsqu'on ajoute à une molécule de la substance une molécule de soude ; en même temps la solution devient alcaline au papier de tournesol et un précipité se dépose peu à peu. Matière, 1^{re}, 3435 ; NaOH, 0^{re}, 2857. La théorie exigerait 0^{re}, 2858 de soude caustique.

Action des carbonates. — La matière colorante dissoute ne fait effervescence ni avec les carbonates, ni avec les bicarbonates ; avec le carbonate de sodium dissous, on obtient un précipité brun ; avec le carbonate de baryum une laque rouge rose ; en même temps la liqueur qui surnage devient incolore.

Action de la baryte. — J'ai effectué deux opérations : j'ai d'abord employé un excès de dissolution de baryte, et ensuite juste la quantité de baryte nécessaire pour que la solution de la matière colorante passât du rouge vineux au noir. Nous nous occuperons d'abord de la première opération, celle où nous avons ajouté un excès de baryte ; il se forme un précipité d'abord brun noir ; il devient ensuite peu à peu jaune, à mesure qu'on ajoute de la baryte et enfin blanc sale ; la liqueur qui surnage est à peu près incolore. On filtre, on lave, jusqu'à ce que l'eau qui passe à travers le filtre ne soit plus alcaline ; on réunit tous les liquides filtrés et on se débarrasse de l'excès de baryte qu'ils contiennent par un courant prolongé d'anhydride carbonique. Comme le carbonate de baryum est soluble dans l'eau chargée d'anhydride carbonique, il faut avoir soin de faire bouillir le résultat de cette opération avant de filtrer ; on s'assure ensuite que toute la baryte libre a été précipitée et on évapore au bain-marie ; peu à peu, à mesure que l'eau s'évapore, il se dépose un produit cristallisé.

Le précipité formé par l'action de la baryte sur la matière colorante a été ensuite épuisé par l'eau bouillante ; tout s'est dissous, mais il a fallu employer une grande quantité d'eau, au moins 20 litres pour 3 grammes de matière colorante dont j'étais parti. J'ai évaporé au bain-marie en fractionnant les produits obtenus qui se déposaient cristallisés au fur et à mesure de l'évaporation. Tous, celui obtenu d'abord ainsi que les autres, avaient la même teneur en baryum. J'ai fait l'analyse complète d'un échantillon obtenu vers le milieu de l'opération ; elle conduit à la

formule $C^6S^2H^2O^3Ba$; c'est-à-dire que deux atomes d'hydrogène ont été, dans la molécule $C^6S^2H^4O^3$, remplacés, par un atome de baryum. — *Combustion.* Matière, 0^{gr},384 ; H²O, 0^{gr},0418 ; CO², 0^{gr},308. — *Dosage du soufre.* Matière, 0^{gr},231 ; SO⁴Ba, 0^{gr},3277. — *Dosage du baryum :* 1^o Matière, 0^{gr},510 ; SO⁴Ba, 0^{gr},365 ; 2^o Matière, 0^{gr},436 ; SO⁴Ba, 0^{gr},316 ou en centièmes : trouvé, 1^o C, 21,9 ; H, 1,2 ; S, 19,5 ; Ba, 42,04 ; 2^o 42,6 ; calculé pour $C^6S^2O^3H^2Ba$: C, 22,29 ; H, 0,61 ; S, 19,81 ; Ba, 42,4. La réaction peut se traduire par l'équation suivante :



Le corps précédent est blano ; chauffé à 100°, il jaunit légèrement. On a déjà vu qu'il est très peu soluble dans l'eau. L'acide sulfurique met la matière première en liberté, avec ses propriétés colorantes. Dans la seconde opération, comme je l'ai déjà dit, j'ai ajouté peu à peu la solution de baryte jusqu'à ce que j'aie obtenu un changement de couleur ; dans ces conditions, un atome seulement de l'hydrogène de la matière colorante a été remplacé par du baryum. Cela n'a du reste rien qui doive surprendre, d'après ce que nous avons obtenu avec une solution titrée de soude caustique. J'ai ensuite continué comme dans la première opération et j'ai encore obtenu un produit unique cristallisé, répondant à la formule $C^6S^2H^3O^3Ba^{1/2}$. — *Dosage du baryum :* 1^o Matière, 0^{gr},890 ; SO⁴Ba, 0^{gr},415 ; 2^o Matière, 0^{gr},140 ; SO⁴Ba, 0^{gr},064 ; ou en centièmes, trouvé : Ba, 27,07 et 26,8 ; calculé pour $C^6S^2H^3O^3Ba^{1/2}$: 26,81. J'ai déjà dit que ce composé est cristallisé ; il est très peu soluble dans l'eau ; en présence de l'acide sulfurique, il se comporte comme le précédent.

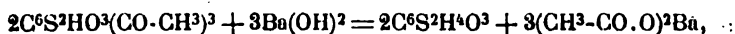
Fonction de la substance. — L'action de la soude caustique nous a montré qu'il y avait au moins un oxhydrile phénolique, et l'action de la baryte qu'il devait y en avoir deux ; l'action de l'anhydride acétique montrera qu'il doit y en avoir trois ; mais je serai ici beaucoup moins affirmatif, parce que je n'ai pas obtenu avec l'anhydride acétique de composé cristallisé, et en second lieu parce qu'il m'a été impossible de régénérer du produit obtenu 3 molécules d'acide acétique. Je donne quand même les résultats auxquels je suis arrivé, quoiqu'ils ne me satisfassent pas complètement, pensant que, malgré tout, ils sont intéressants. Pour voir combien la matière colorante contenait d'oxhydrides phénoliques, je me suis adressé successivement à l'iodure d'éthyle, au chlorure d'acétyle, au chlorure de benzoyle et à l'anhydride acétique. J'ai traité 1 mo-

lécule de la matière colorante par 3 molécules de potasse caustique ; j'ai ensuite ajouté un excès d'iodure d'éthyle et j'ai chauffé le tout à 150° pendant un jour en tubes scellés. Il y a eu décomposition de la matière colorante et je n'ai rien obtenu de net. Je suis arrivé aux mêmes résultats négatifs en variant les conditions de l'expérience. Le chlorure d'acétylène ne m'a non plus rien donné. Je chauffais au bain-marie et au réfrigérant ascendant ; la matière colorante n'a pas été attaquée. Avec le chlorure de benzoyle, il y eut dégagement d'acide chlorhydrique ; mais il m'a été impossible de séparer nettement le produit obtenu du chlorure de benzoyle en excès. J'ai été très longtemps avant d'obtenir un résultat avec l'anhydride acétique. La matière colorante n'étant point soluble dans ce réactif, se trouvait au fond du ballon où se faisait l'opération, faisait corps avec lui sous l'action du feu, était alors portée à une température supérieure à celle de l'ébullition de l'anhydride acétique et se décomposait ; il y avait également décomposition à 150° en tubes scellés ; j'obtenais alors une matière insoluble dans tous les dissolvants, et une autre soluble dans l'acide acétique cristallisable et précipitable par l'eau. Rien de tout cela n'était cristallisé ; j'ai cru cependant devoir faire leur analyse complète ; elle ne m'a conduit à rien ; la deuxième substance ne contenait pas de soufre.

Je pense être arrivé à un meilleur résultat en opérant au bain d'huile avec un réfrigérant ascendant. J'ai chauffé pendant un jour et j'ai opéré avec un grand excès d'anhydride acétique. J'ai versé ensuite le contenu du ballon refroidi sur un filtre où beaucoup de matière insoluble est restée ; je l'ai épuisé par l'acide acétique cristallisable bouillant. Tout ce qui a été soluble, soit dans l'anhydride acétique, soit dans l'acide acétique cristallisable, a été traité par l'eau ; rien ne s'est précipité. J'ai alors évaporé la solution au bain-marie, et il est resté au fond de la capsule une substance visqueuse dont je n'ai rien tiré. La partie insoluble dans l'acide acétique a été ensuite reprise par l'eau bouillante ; presque tout s'est dissous ; j'ai filtré et évaporé au bain-marie ; j'ai ainsi obtenu une matière noire, dure, que j'ai analysée. — *Combustion* : Matière 0^{gr},195 ; CO², 0^{gr},326 ; H²O, 0^{gr},058. — *Dosage du soufre* : Matière, 0^{gr},228 ; SO⁴Ba, 0^{gr},338 ; ou en centièmes, trouvé : C, 45,5 ; H, 3,4 ; S, 19,9 ; calculé pour C⁶S²O³H(CO-CH³)³ : C, 45,85 ; H, 3,18 ; S, 20,38.

Ce qui précède pourrait donc me permettre de conclure que la molécule de la matière colorante contient trois oxhydryles phénoliques. J'ai tenté de traiter le dérivé acétylé précédent par la ba-

ryte, espérant que la réaction traduite par l'équation suivante se produirait :

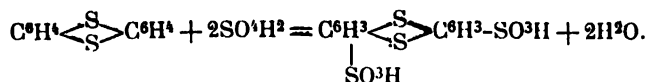


mais, d'après les résultats obtenus, un seul des radicaux $\text{CH}^3\cdot\text{CO}$ eût été éliminé. Le dérivé acétylé était soluble dans l'eau ; j'avais employé une solution limpide de baryte. Sous l'influence de la chaleur, il s'est formé une matière solide qui est restée sur le filtre après élimination de la partie soluble. Cette solution a été débarassée de son excès de baryte par un courant d'anhydride carbonique, filtrée bouillante et traitée par l'acide sulfurique ; il s'est formé un précipité de sulfate de baryte qui a été pesé : matière, 0^{gr},338 ; SO^4Ba , 0^{gr},1180 ; Ba , 0^{gr},0679. Si, par le calcul, on cherche le poids du groupe acétyle qui eût été remplacé, on trouve 0^{gr},043, ce qui donnerait pour cent 13,44 ; pour un groupe acétyle déplacé, la théorie exigerait 13,69. Voici comment j'explique cette réaction : sous l'influence de la baryte, une molécule d'acide a été mise en liberté ; le composé restant a formé une laque avec la baryte et la décomposition s'est arrêtée.

J'aurais voulu mieux prouver que la matière colorante possédait trois oxhydryles phénoliques : cela eût été : 1° si le dérivé acétylé obtenu eût été cristallisé ; 2° si j'avais pu, en le décomposant par la baryte, mettre en liberté 3 molécules d'acide acétique.

Action des amines. — La matière colorante donne des couleurs diazoïques avec les amines aromatiques. Cela vient encore montrer qu'elle a le caractère phénolique ; en effet, dans l'état actuel de la science, ne peuvent donner des diazo avec les amines aromatiques que les amines et les phénols ; j'ai opéré avec la méthanitraniline et avec la benzidine d'après les méthodes ordinaires, et j'ai obtenu des matières colorantes ayant tous les caractères des diazoïques ; celle, par exemple, préparée avec la benzidine teint la soie non mordancée en un beau jaune résistant bien à la lumière et à l'eau de savon ; par contre, l'opération de la teinture marche beaucoup moins bien avec le coton non mordancé.

Résumé au sujet de l'isodisulfure de trioxyphénylène. — Lorsqu'on fait l'analyse élémentaire de la substance, on est tenté d'admettre que tout s'est passé conformément à l'équation



L'action du produit obtenu sur la soude caustique viendrait

encore à l'appui de cette hypothèse. Mais le poids moléculaire du corps, pris par le procédé de M. Raoult, la détruit complètement ; nous nous rappelons que nous avons trouvé 181, alors que nous aurions dû obtenir le double ; de plus, le corps ne fait pas effervescence avec les acides ; la première des combinaisons barytiques obtenues est également en contradiction avec l'équation précédente ; enfin il y a encore la propriété colorante de la substance, sa faculté de se transformer en composés diazoïques, le dégagement d'acide sulfureux et aussi le dérivé triacétylé obtenu. Tout nous porte donc à admettre la formule $C^6S^2H^4O^3$, possédant au moins deux oxhydryles phénoliques.

Ici une question grave se pose : comment expliquer qu'en partant de l'isodisulfure de diphénylène, il se forme le composé $C^6S^2O^3H^4$? La substitution d'oxhydryles phénoliques OH à des atomes d'hydrogène dans la molécule d'isodisulfure peut se comprendre, et le fait n'est pas nouveau dans la science, puisqu'on obtient le bordeaux d'alizarine en chauffant l'alizarine avec l'acide sulfurique à 70 0/0 d'anhydride ; mais il n'en est pas de même pour le groupe C^6H^4 qui disparaît.

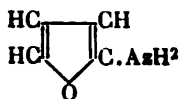
La formule de l'isodisulfure de diphénylène $C^6H^4 \begin{smallmatrix} S \\ S \end{smallmatrix} C^6H^4$ étant symétrique, je ne vois guère d'explication plausible à donner. La même objection se présente pour la formation du disulfure de trioxyphénylène à partir du disulfure de diphénylène. Il faudrait admettre que les deux atomes de soufre soient plus solidement reliés à l'un des groupes C^6H^4 qu'à l'autre qui se détacherait sous l'influence de l'acide sulfurique fumant. Quelle serait la formule développée de l'isodisulfure de trioxyphénylène ? Il est bien difficile de répondre. D'après ce que l'on sait, du moment que la matière est colorante, deux oxhydryles doivent se trouver en position ortho l'une par rapport à l'autre et sont par rapport au soufre comme les deux oxhydryles de l'alizarine par rapport au groupe carbonyle CO. Quelle est encore la position des deux atomes de soufre l'un par rapport à l'autre ? Ici encore il est impossible de répondre. Dans mes deux mémoires précédents, j'avais pensé que, dans le disulfure de diphénylène, les deux atomes de soufre pouvaient se trouver en position méta l'un par rapport à l'autre, et j'en donnais les raisons. Je serais ici tenté d'admettre que, pour l'isodisulfure de diphénylène, les deux atomes de soufre sont en position para. Quand, par la méthode au chlorure d'aluminium, on prépare le diéthylbenzène, on obtient un mélange de méta et de para. Pourquoi n'en serait-il pas de même dans l'action du soufre sur le ben-

zène en présence du chlorure d'aluminium ? La matière colorante obtenue avec l'isodisulfure de diphénylène est moins colorante que celle qu'on prépare avec le disulfure ; d'un autre côté, l'isodisulfure est beaucoup moins soluble que son isomère ; or, l'acide paraphthalique est insoluble, tandis que l'acide méta l'est un peu. Pour toutes ces raisons, je serai tenté d'admettre que les deux atomes de soufre de l'isodisulfure de trioxyphénylène sont en position para l'un par rapport à l'autre et que deux oxhydryles OH se trouvent entre les deux atomes de soufre. Je me suis demandé si, par une ébullition prolongée avec du chlorure d'aluminium, du disulfure de diphénylène dissous dans du benzène ne se transformerait pas en isodisulfure. Dans les conditions où je me suis placé, cette transformation n'a pas lieu.

Je terminerai en disant quelques mots de l'action de l'acide sulfurique ordinaire sur l'isodisulfure de diphénylène à la température de 200°. J'ai opéré au bain d'huile et chauffé pendant deux jours. J'ai ainsi obtenu une matière colorante teignant la soie sans mordant en rouge groseille ; la substance obtenue n'est pas cristallisée ; le rendement est peu considérable, et en même temps il se forme une grande quantité de matière insoluble dans tous les dissolvants. Le disulfure de diphénylène, traité dans les mêmes conditions, se comporte de la même manière ; mais la matière colorante obtenue est différente ; elle teint la soie en gris rose.

N° 419. — Sur la décomposition des pyromucates alcalino-terreux par la chaleur ; par M. P. FREUNDLER.

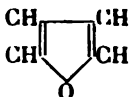
Dans une précédente communication [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 17, p. 419], j'ai parlé de quelques essais préliminaires que j'avais faits dans le but de préparer la *furane-amine*



corps qui n'a pas encore été décrit.

Parmi les procédés que j'ai utilisés, le seul qui paraisse applicable actuellement est celui qui consiste à nitrer le furfurane et à réduire le dérivé nitré. Je reviendrai sous peu sur ce sujet, et je ne parlerai ici que de la préparation du point de départ de ces recherches, c'est-à-dire du furfurane lui-même.

Le furfurane



est un corps assez mal connu. On l'a retiré en petite quantité des produits de la distillation du bois résineux (Atterberg, *D. ch. G.*, t. 13, p. 879). M. Limpricht l'a obtenu en distillant du pyromucate de baryum avec de la chaux sodée (*Ann. Chem.*, t. 165, p. 281). Enfin, M. Henninger l'a préparé plus récemment en distillant avec du perchlorure de phosphore le dihydrofurfurane obtenu en faisant agir l'acide formique concentré sur l'érythrite. De ces trois procédés, le seul pratique était celui de M. Limpricht.

L'acide pyromucique nécessaire à cette préparation a été obtenu à peu près comme l'indique M. J. Volhard (*Ann. Chem.*, t. 261, p. 379), en oxydant le furfurol fraîchement distillé par le permanganate à 3 0/0. Cette opération peut être effectuée sur 100 gr. de furfurol à la fois qu'on répartit également dans 5 vases cylindriques de 2 lit. 1/2 environ. Chaque fraction de 20 gr. est additionnée de 60 gr. de potasse caustique dissoute dans 800 gr. d'eau et de quelques morceaux de glace, afin de maintenir la température du liquide au-dessous de 15° pendant toute l'opération. On ajoute alors dans chaque vase, par petites portions et en agitant constamment, 900 gr. de la solution de permanganate (1). Lorsque l'opération est terminée, on laisse reposer quelques heures, puis on chauffe à l'ébullition, on filtre et on évapore après avoir à peu près neutralisé par l'acide chlorhydrique. Lorsque la liqueur est ramenée à 1/2 lit. environ, on laisse refroidir, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique et l'on extrait l'acide pyromucique par l'éther. — On obtient ainsi un acide brut qu'il suffit de distiller une fois pour l'obtenir pur.

Dans les opérations les mieux conduites, j'ai pu obtenir 95 gr. d'acide pyromucique bouillant à 230-232° en partant de 100 gr. de furfurol. C'est un rendement de 81 0/0 environ (2), rendement très satisfaisant, si on le compare à la méthode de M. Tollens (action de la soude aqueuse sur le furfurol), qui ne donne guère que 40 0/0 en acide pyromucique du furfurol employé.

(1) La quantité indiquée par M. Volhard n'est pas tout à fait suffisante. On reconnaît que l'oxydation est complète à ce que la liqueur qui surnage l'oxyde de manganèse est à peu près décolorée.

(2) Comme l'acide pyromucique se sublime très facilement, tout en fondant à 121°, on se servira pour le condenser d'un tube large en verre mince de 30 à 40 cm. environ; ce tube aboutit à un ballon à long col non refroidi.

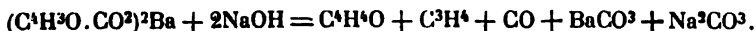
Les rendements deviennent malheureusement très mauvais lorsqu'on distille le pyromucate de baryum pour obtenir du furfurane. 50 gr. de sel m'ont donné en effet, en général, de 2 à 3 gr. de furfurane pur, et la décomposition se fait si brusquement qu'il est impossible d'opérer sur plus de 100 gr. à la fois sans risquer de perdre une partie du produit.

Dans son mémoire, M. Limpricht n'indique aucun rendement. Il remarque seulement qu'il est impossible de condenser tout le furfurane, car une partie de celui-ci est entraînée par les produits gazeux de la réaction.

L'appareil dans lequel j'ai effectué les distillations du pyromucate était composé d'une cornue en grès (ou en verre vert) chauffée directement ou au bain de sable et reliée à un ballon à deux tubulures non refroidi. Un tube coudé mettait ce ballon en communication avec un serpentín de verre ou avec deux tubes en U refroidis dans un mélange de glace et de sel. Les gaz non condensés étaient ensuite amenés soit dans un gazomètre, soit dans des flacons laveurs renfermant du brome, de la potasse et du chlorure cuivreux.

Me flant aux indications de M. Limpricht, j'ai pensé que deux tubes en U ne suffisaient pas à condenser le furfurane, ce qui expliquerait les mauvais rendements que j'avais obtenus. J'en ai ajouté deux autres, puis j'ai intercalé un serpentín; mais tout le furfurane se condensait dans le ballon et dans les deux premiers tubes, tandis que les autres restaient absolument secs.

J'ai alors eu l'idée d'examiner et de recueillir les produits gazeux et j'ai reconnu qu'ils constituaient un mélange à volume égal d'un carbure non saturé C^3H^4 et d'oxyde de carbone (ou d'hydrogène lorsque j'employais un excès de chaux sodée). En partant de 50 gr. de pyromucate de baryum, j'obtenais environ 12 litres de gaz et 4 à 5 gr. de furfurane, c'est-à-dire que la réaction pouvait être représentée sensiblement par l'équation :

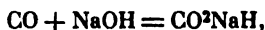


Ainsi, une partie du furfurane, la moitié environ, se dédouble quantitativement en carbure et oxyde de carbone.

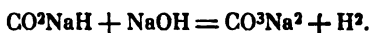
J'ai ensuite étudié la décomposition du pyromucate dans diverses conditions, dans le but d'améliorer les rendements en furfurane. Je dirai d'abord qu'il est à peu près indifférent de partir du sel de baryum ou de celui de calcium.

Lorsqu'on distille l'un de ces sels avec un grand excès de chaux sodée, la réaction, qui commence vers 220° , s'effectue assez régu-

lièrement, suivant l'équation indiquée plus haut. Mais la majeure partie de l'oxyde de carbone se fixe sur la soude en donnant du formiate :



et celui-ci réagit sur un excès d'alcali, à une température plus élevée, en donnant du carbonate et de l'hydrogène :



En effet, si l'on opère sur une petite quantité de substance, on obtient d'abord du furfurane et un gaz absorbable presque complètement par le brome, tandis qu'il se dégage à la fin de la réaction de l'hydrogène à peu près pur.

J'ai ensuite distillé le pyromucate de baryum avec de la *baryte* déshydratée dans le vide et employée en quantité équimoléculaire. Ici la réaction est beaucoup plus tumultueuse, en raison du contact brusque amené par la fusion irrégulière du mélange. Elle commence à 200° et donne naissance cette fois à du furfurane, à du carbure et à de l'oxyde de carbone à peu près exempt d'hydrogène.

Les pyromucates de baryum ou de calcium, *chauffés seuls*, ne donnent pas naissance à la cétone $\text{C}^4\text{H}^3\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^4\text{H}^3\text{O}$, comme on pourrait s'y attendre, ou du moins celle-ci ne se forme-t-elle qu'en très faible quantité (1 à 2 0/0). On obtient encore les mêmes produits que dans le cas de la *baryte* ; mais la décomposition se fait d'une façon assez curieuse ; elle commence lorsqu'un point de la masse a atteint la température de 300° environ et se propage alors dans la partie de la masse qui est suffisamment chauffée et qui brûle absolument comme un morceau d'amadou, puis elle s'arrête brusquement pour recommencer lorsqu'on continue à chauffer.

Dans le vide, la décomposition des pyromucates s'effectue de la même façon, mais à une température un peu plus basse. Elle donne naissance aussi à une petite quantité de la cétone mentionnée plus haut.

Sous pression, au contraire, le pyromucate peut être chauffé jusqu'à 375° sans subir d'altération. Ce n'est que vers 400° qu'il se décompose brusquement.

En résumé, la pyrogénéation du pyromucate de calcium ou de baryum fournit du *furfurane* (10-12 0/0), un *carbure* C^3H^4 (5 à 6 0/0), de l'*oxyde de carbone* (3 à 4 0/0) ou de l'*hydrogène* et de la *cétone* $(\text{C}^4\text{H}^3\text{O})^2\text{CO}$ (1-2 0/0).

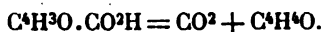
(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences. Paris, avril 1897.)

N° 120. — Sur la préparation du furfurane ;
par M. P. FREUNDLER.

La distillation des pyromucates alcalino-terreux, qui est par elle-même une opération fastidieuse et qui fournit de faibles rendements en furfurane, présente, en outre, un inconvénient considérable. Le furfurane bout à 36° environ. Lorsqu'il s'agit de transvaser 5 gr. de furfurane qui sont contenus dans deux tubes en U, on en perd au moins 1/5. Il faut ensuite le rectifier. De telle sorte que pour obtenir 50 gr. de produit pur, j'ai traité environ 1 kilogr. de furfurol.

J'avais remarqué que lorsque je purifiais l'acide pyromucique par distillation, les dernières portions (1 à 2 0/0) bouillaient vers 280° au point d'ébullition de la cétone, et, dans le but de préparer celle-ci en plus grande quantité, j'ai soumis une certaine quantité d'acide pyromucique à l'action d'une température assez élevée. Cette opération ne pouvait se faire au réfrigérant ascendant, à cause de la facilité avec laquelle l'acide se sublime. J'ai donc introduit 15 gr. d'acide pyromucique dans un tube scellé en verre épais que j'ai chauffé à 275°. Au bout d'une demi-heure, le tube sautait. J'ai calculé après que la pression avait pu atteindre 200 atmosphères.

Un deuxième essai a été fait avec 5 gr. d'acide. Cette fois, le tube a résisté. Mais au lieu d'y trouver soit de l'acide inaltéré, soit de la cétone, j'ai été assez surpris d'obtenir un liquide limpide, qui n'était autre que du furfurane (le tube renfermait, en outre, du gaz carbonique). Ce liquide s'évapore rapidement et complètement à la température ordinaire, en ne laissant d'autre résidu qu'une trace d'eau introduite avec l'acide pyromucique. La réaction est donc quantitativement représentée par l'équation :



5 gr. d'acide pyromucique fournissent 3 gr. environ de furfurane pur. La limite de résistance des tubes scellés ne permet pas de chauffer plus de 7 à 8 gr. de matière à la fois ; mais comme l'opération dure à peine deux heures, on peut préparer une assez grande quantité de produit en peu de temps.

En outre de la question du rendement, le procédé que je viens de décrire permet de ne pas perdre une goutte de furfurane dans les transvasements. En effet, on préparera d'avance 10 ou 20 tubes qu'on ouvrira les uns après les autres en refroidissant leur partie

inférieure. On adaptera ensuite un bout de tube de caoutchouc à la partie effilée, ce tube étant relié à un réfrigérant ordinaire. Le furfurane sera recueilli dans un matras entouré de glace qu'on scellera à la fin de l'opération. Les tubes scellés seront adaptés successivement au tube de caoutchouc et chauffés au bain-marie dans une grande capsule.

On a donc là un procédé très pratique pour l'obtention du furfurane. Je me réserve pour quelque temps encore l'étude de ce corps et de ses dérivés, principalement des dérivés nitrés.

Décomposition de l'acide cinnamique. — La facilité avec laquelle l'acide pyromucique se dédouble en furfurane et en acide carbonique m'a donné l'idée de rechercher si d'autres acides analogues présentaient le même phénomène.

On sait que l'acide cinnamique et l'acide campholénique se décomposent à la distillation en donnant du cinnamène et du campholène, mais cette observation n'a pas été généralisée.

J'ai fait jusqu'à présent plusieurs essais avec l'acide benzoïque et avec l'acide cinnamique. L'*acide benzoïque* ne s'altère pas lorsqu'on le chauffe à 400° en vase clos. L'*acide cinnamique* se décompose déjà à 325°, mais la réaction n'est complète que vers 350-375°. On obtient alors du cinnamène, un peu du polymère liquide et une grande quantité de métastyrolène solide.

La réaction paraît donc ne s'appliquer qu'aux acides non saturés, et ici l'acide pyromucique se comporte comme un acide non saturé; mais elle n'aura d'intérêt que lorsque l'acide distillera sans décomposition à la pression ordinaire.

On pourra préparer par ce procédé un certain nombre de carbures aromatiques non saturés; il suffira de chauffer les acides correspondants (préparés par la méthode de Perkin, par exemple) pendant deux heures, en vase clos, à une température supérieure de 50° environ à leur point d'ébullition.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences. Paris, mai 1897.)

N° 121. — Sur le carbure C^3H^4 , produit secondaire de la décomposition du pyromucate de baryum; par M. P. FREUNDLER.

J'ai annoncé dans un mémoire précédent que la distillation du pyromucate de baryum fournit, en même temps que du furfurane, un mélange gazeux constitué par un carbure C^3H^4 , de l'oxyde de carbone et quelquefois de l'hydrogène,

L'obtention de ce carbure en grande quantité présente des difficultés considérables, car il est très soluble dans l'alcool et assez soluble dans l'eau. On ne peut donc le recueillir que sur de l'eau salée, et encore en perd-on beaucoup.

Cet hydrocarbure est doué d'une odeur un peu alliagée. Il ne précipite ni le chlorure cuivreux, acide ou ammoniacal, ni l'azotate d'argent. Il ne renferme donc pas de fonction acétylénique; il précipite, par contre, le chlorure mercurique en solution alcoolique.

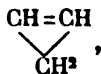
Ce carbure fixe le brome à froid pour donner une petite quantité d'un *dibromure* bouillant vers 50° dans le vide et qui pique les yeux d'une façon effroyable; mais on obtient principalement un *tétrabromure* $C^3H^4Br^4$ liquide, bouillant à 162° sous 20 mm. de pression.

Je n'ai pas réussi à obtenir ce dernier absolument pur, à cause de son hygroscopicité et parce qu'il perd très rapidement du gaz bromhydrique à la température ordinaire, lorsqu'on le conserve pendant quelques jours.

J'ai obtenu 83,56 et 85,15 0/0 de brome à l'analyse, au lieu de 88,7 exigés par la théorie pour $C^3H^4Br^4$. Néanmoins, comme le poids moléculaire déterminé en solution benzénique est à peu près normal (352 au lieu de 360), je crois qu'il faut attribuer les écarts d'analyse à un peu d'humidité impossible à éliminer lorsqu'on opère des fractionnements dans le vide sur des quantités de 5 à 10 grammes.

Ceci fait que je me réserve encore avant de fixer d'une façon définitive la nature du carbure C^3H^4 .

Il n'y a que deux hydrocarbures qui puissent répondre aux propriétés que j'ai signalées plus haut : ce sont l'*allène* $CH^2=C=CH^2$, auquel correspond un seul *tétrabromure* $CH^2Br.CBr^2.CH^2Br$, et le *carbure cyclique* encore inconnu :



auquel correspondraient deux *tétrabromures* :



Le bromure d'allène et le tétrabromure (2) sont connus. M. Lespieau a eu l'obligeance de m'en fournir des échantillons pour les comparer au bromure que j'ai obtenu.

Le bromure d'allène bout en se décomposant légèrement à la pression ordinaire ; mais, même dans ces conditions, il cristallise avec la plus grande facilité dans un mélange de glace et de sel pour fondre à $+10^{\circ}$. Il ne perd pas d'acide bromhydrique à la température ordinaire.

Le bromure n° (2) n'a pas pu être solidifié, pas plus que celui que j'ai obtenu, même en employant le chlorure de méthyle refroidi par un courant d'air. Il semble donc que mon bromure $C^3H^4Br^4$ soit différent du bromure d'allène. Il ne pourrait alors provenir que du carbure cyclique.

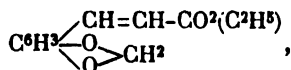
Je suis obligé d'interrompre actuellement cette étude, mais je compte la reprendre pendant les vacances, et comme le défaut de cristallisation d'un corps ne suffit pas pour le différencier d'un autre qui cristallise, je cherche en ce moment un moyen plus chimique de distinguer les deux bromures, en étudiant l'action de la phénylhydrazine à froid en solution dans l'éther absolu sur le bromure d'allène et sur son isomère.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Faculté des sciences. Paris, mai 1897.)

N° 122. — Sur quelques dérivés du pipéronal ;
par MM. S. BAUDE et A. REYCHLER.

Le *pipéronal* se prête aisément à la préparation d'une série de dérivés semblables à ceux que l'un de nous a obtenus en partant de l'anisaldéhyde (1).

Le *méthylènedioxy cinnamate d'éthyle* (méthylènecaféate d'éthyle) a pour formule :



et résulte de l'action du sodium métallique sur un mélange de pipéronal et d'éther acétique. — 45 gr. de pipéronal ont fourni $38^{\text{gr}},5$ de produit synthétique brut, réduit par la distillation à $21^{\text{gr}},5$ de substance pure. L'éther éthylique ainsi obtenu constitue un solide jaunâtre, cristallisable en aiguilles, soluble dans l'alcool et dans l'éther, fusible à $65-68^{\circ}$ et distillable avec décomposition partielle vers 317° .

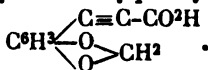
(1) *Bull. Soc. chim.*, p. 510.

L'acide libre n'est autre chose que l'acide méthylène caféique, déjà obtenu par d'autres auteurs, d'après la méthode synthétique de Perkin. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Par cristallisation dans l'alcool aqueux nous l'avons obtenu en aiguilles fusibles à 232°.

Le dérivé dibromé $C^{12}H^{12}O^4Br^2$ a été préparé par l'addition de 24^{gr},6 de brome à une solution étherée froide de 33^{gr},8 de méthylène caféate d'éthyle. L'évaporation spontanée de l'éther a laissé un résidu sirupeux qui s'est partiellement solidifié au bout d'un temps assez long. En lavant les cristaux au moyen d'un mélange d'éther de pétrole et d'alcool, nous avons isolé des lamelles biréfringentes, solubles dans l'alcool et dans l'éther, insolubles dans l'éther de pétrole, fusibles à 84°. Leur teneur en brome a été trouvée de 42,04 0/0, chiffre à peu près exactement théorique.

Le rendement en premiers cristaux n'a été que de 20 gr. Les liquides de lavage ont fourni, par évaporation spontanée et cristallisation lente, 11 gr. de substance moins pure, fusible à 79°.

Acide méthylène-dioxy-phénylpropiolique

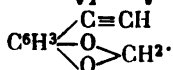


Pour obtenir cette substance, nous avons dû opérer comme lors de la préparation de l'acide p.-méthoxyphénylpropiolique et répéter l'action de la potasse alcoolique. 18^{gr},5 de l'éther bibromé ont été chauffés avec une solution alcoolique de 9^{gr},3 de potasse caustique (à 88,16 0/0 de KOH). Après quatre heures de digestion au bain-marie, le mélange a été versé dans de l'eau et additionné d'un excès d'acide sulfurique. La matière cristalline ainsi précipitée était jaune et renfermait un restant de brome. — Après une nouvelle chauffe (2 h. 30 m.) avec 5 gr. de potasse, la précipitation sulfurique (1) a donné une substance pure exempte de brome. — Par une recristallisation dans l'alcool aqueux, nous avons obtenu des aiguilles jaune paille, brunissant vers 145° et fondant vers 166° avec décomposition.

Le rendement n'a atteint que 3 grammes.

A l'analyse nous avons trouvé 62,92 0/0 de carbone et 3,48 0/0 d'hydrogène. La théorie veut 63,16 et 3,16.

(1) Par une quantité non excessive d'acide sulfurique, de manière à ne précipiter que la plus grande partie de la substance.

Méthylènedioxyphénylacétylène

Lorsqu'on chauffe l'acide précédent avec trois à quatre fois son poids d'aniline bien sèche, le dégagement d'anhydride carbonique commence vers 130° et devient très rapide vers 150 à 160°.

Nous avons poussé la température jusqu'au delà du point d'ébullition de l'aniline et distillé la très grande partie du mélange.

Après avoir dissous l'aniline (du distillat) dans de l'acide chlorhydrique étendu, nous avons pu extraire par l'éther de pétrole, une huile jaunâtre, douée d'une odeur semblable à celle du pipéronal et renfermant certainement le dérivé acétylénique prévu. En solution alcoolique, elle précipitait en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal et le nitrate d'argent ammoniacal. Le premier de ces précipités était très volumineux et montrait des signes de cristallisation. Les deux acétylures n'étaient pas explosifs, mais chauffés à une certaine température, ils subissaient une décomposition très brusque.

N° 123. — Sur des amidines amidées; par M. Charles LAUTH.

L'analogie qui existe entre la constitution des amidines $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{Az} \\ \diagdown \text{AzH} \diagup \end{array} \text{C}-\text{R}$ et celle des corps thiazoliques $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{Az} \\ \diagdown \text{S} \diagup \end{array} \text{C}-\text{R}$ dont j'ai fait connaître récemment quelques dérivés, m'a fait rechercher si les amidines seraient, comme ces derniers, aptes à donner des matières colorantes intéressantes.

Hübner et Stœver ont montré, en 1874, qu'en nitrant la benzénylphénylène-amidine $\text{C}^6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{Az} \\ \diagdown \text{AzH} \diagup \end{array} \text{C}-\text{C}^6\text{H}_5$, et en réduisant le produit nitré, on obtient une base amidée. Sa constitution est incertaine; on n'a pas déterminé dans quel noyau s'est opérée la nitration.

J'ai préparé une amidine analogue, mais de constitution certaine en chauffant à 100-105°, pendant six heures, 21^{gr},4 d'orthonitraniline avec 32 grammes de chlorure de benzoyle paranitré; le produit de la réaction, lavé avec de l'eau bouillante acidulée, puis avec de l'eau ammoniacale, est repris par le toluène bouillant d'où il se dépose en très belles lames jaunes (p. de f. 216°), peu solubles dans l'alcool, la ligroïne, C'est la benzanilide orthonitrée et para-

nitrée $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{matrix} \swarrow \text{AzH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \text{AzO}^3 \\ \searrow \text{AzO}^3 \end{matrix}$ (4). Pour réduire ce corps, on en

chauffe 30 gr. avec 300 cc. ClH et 75 gr. d'étain; après une heure, la réaction, assez violente au commencement, est terminée; on ajoute 3 litres d'eau et on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré; par évaporation, on obtient des prismes du chlorhydrate de la nouvelle base qu'on purifie par une recristallisation et dont on isole la base en précipitant la solution par l'ammoniaque. La paramido-

benzényl-phénylène-amidine $\text{C}^6\text{H}^3 \begin{matrix} \swarrow \text{AzH} \\ \searrow \text{Az} \end{matrix} \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{AzH}^2$ (4) se présente

sous forme de beaux prismes incolores; ils sont un peu solubles dans l'eau bouillante, très sol. dans l'alcool, fus. à 240° .

Or, tel est presque identiquement le point de fusion donné pour la base de Hübner et Støver (245°). J'ai répété les expériences de ces savants; tout en suivant strictement leurs indications. J'ai obtenu un corps fondant, non à 245° , mais bien à 281° . Les deux bases diffèrent non seulement par leur point de fusion, mais encore par leurs propriétés; la base para que j'ai préparée cristallise en longs prismes; sa solution alcoolique est dichroïque en *violet*; son chlorhydrate peu soluble dans l'eau cristallise en prismes. La base de Hübner et Støver se dépose de ses solutions en cristaux grenus groupés en sphères; sa solution alcoolique est dichroïque en *vert*; elle est beaucoup moins soluble dans l'eau que la base para; son chlorhydrate, très soluble dans l'eau, cristallise en lames.

Les chlorhydrates de ces deux amidines se diazotent aisément; les diazoïques obtenus donnent, par copulation avec les phénols et les amines, des colorants azoïques teignant directement le coton et dont la nuance varie du jaune au rouge et au noir, selon la nature des phénols et des amines employés; ils résistent assez bien à l'action des agents chimiques, mais ils sont peu solides à la lumière.

Les deux amidines donnent des colorants de nuances très voisines.

(Collège de France, laboratoire de M. Schutzenberger.)

N° 124. — Sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase; par M. Gab. BERTRAND.

En étudiant la composition chimique de la laccase, j'avais remarqué depuis longtemps que les cendres de ce ferment soluble contiennent une proportion relativement élevée d'oxyde de manga-

nèse (1), mais, comme cette observation ne présentait pas alors un intérêt immédiat, je n'avais pas fait de dosage. Depuis, j'ai dû revenir sur ce point.

C'est en combinant l'emploi du colorimètre avec la réaction de Hoppe-Seyler, réaction qui consiste à transformer le manganèse en acide permanganique par le bioxyde de plomb et l'acide nitrique, que j'ai pu, dans les conditions qu'on va voir, apprécier le manganèse à quelques centièmes de milligr. près. Les cendres de 0^{re},5 de laccase étaient mises à bouillir dans un tube fermé par un bout et portant un trait de jauge, avec un demi-gramme de bioxyde de plomb finement pulvérisé et 20 cc. d'acide azotique pur, préalablement étendu de 3 volumes d'eau. La liqueur, refroidie et décantée, quelquefois même passée à travers un petit filtre d'amianté, était ensuite comparée au colorimètre avec une liqueur type, préparée dans des conditions analogues avec du sulfate de manganèse pur, et ayant, autant que possible, la même teneur en métal. D'après quelques essais synthétiques, les résultats étaient déjà comparables quand l'ébullition avait duré trois minutes. Il fallait toutefois que les cendres soient complètement exemptes de charbon. On s'apercevait que l'essai était réussi quand la coloration était stable, qu'elle persistait plusieurs jours sans trop s'affaiblir; en faisant bouillir une nouvelle fois le mélange, on pouvait lui rendre son intensité primitive.

Dans 1 gr. de laccase, extraite de la laque annamite et contenant :

Eau d'hydratation.....	0,072
Cendres	0,046

j'ai trouvé, par cette méthode :

Manganèse.....	0,00117
----------------	---------

soit une proportion voisine de $2 \frac{1}{2}$ 0/0 du poids des cendres.

Ceci fait, j'ai soumis une solution aqueuse de cette laccase à une précipitation fractionnée par l'alcool. Cette précipitation doit être faite avec précaution car elle est comprise entre deux titres alcooliques très rapprochés; nulle à 33°, elle est presque complète vers 40°. Ce fractionnement m'a donné deux nouveaux échantillons de ferment dont l'un était plus actif et l'autre moins que la laccase primitive. Or, en comparant entre eux tous ces échantillons, j'ai

(1) Bull. Soc. chim., 3^e série, t. 13, p. 362; 1896.

observé que leur activité oxydante variait dans le même sens que leur teneur en manganèse.

Ainsi, le volume d'oxygène fixé, en une heure et demie, par 50 cc. de solution d'hydroquinone à 2 0/0, en présence de 0^{sr},200 de produit, supposé sec, a été :

Avec l'échantillon n° 1 de	19,1 ^{cc}
— n° 2 de	15,5
— n° 3 de	10,6

tandis que les dosages de manganèse donnaient respectivement :

N° 1.	N° 2.	N° 3.
0,159 ‰	0,126 ‰	0,098 ‰

Etait-ce là un fait de hasard, une simple coïncidence, ou bien l'activité du ferment soluble était-elle fonction de la teneur en métal, liée à la présence du manganèse? C'est ce qu'il m'a paru important de résoudre.

Dans ce but, j'ai d'abord essayé d'éliminer tout le manganèse de la laccase dont je disposais. Mais, le problème étant sans doute trop délicat, je n'ai pu le résoudre encore d'une manière satisfaisante. Dans certains cas, la séparation du métal était trop incomplète — et l'on verra plus loin jusqu'où elle doit être poussée; — dans les autres, le réactif modifiait en même temps la substance organique très altérable.

Heureusement, j'avais une autre méthode. On sait que la laccase, ou du moins des substances très voisines, se rencontrent chez la généralité des plantes vertes (1). J'en ai donc extrait d'une série d'espèces différentes, en variant un peu le mode opératoire, et, vraisemblablement à la faveur d'une composition spéciale du suc cellulaire, j'ai pu obtenir, avec certaines plantes, un produit très pauvre en manganèse, peu actif dans ces conditions, mais qui reprenait son activité par addition d'une quantité minime d'un sel de manganèse.

L'un de ces produits, celui qu'on obtient le plus sûrement, se prépare avec la luzerne ordinaire (*Medicago sativa* L.). Plusieurs kilogr. de cette plante, récoltée au début de la floraison, sont broyés au mortier et soumis à la presse. Le jus, saturé de chloroforme, est ensuite abandonné à la coagulation, dans l'obscurité. Après vingt-quatre heures, le liquide est filtré, puis additionné peu

(1) G. BERTRAND, *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 43, p. 1095; 1895.

à peu de 2 volumes 1/2 d'alcool; on obtient un précipité abondant, qui, bien égoutté, est délayé dans assez d'eau pour faire une bouillie très claire; après quelques heures, celle-ci donne par filtration une liqueur limpide, jaune pâle, d'où un excès d'alcool (environ 5 vol.) sépare des flocons presque blancs, faciles à recueillir et qu'on dessèche rapidement dans le vide. On ne peut prendre, pour faire cette préparation, du trèfle au lieu de luzerne. Malgré l'étroite parenté de ces deux plantes, je n'ai pu, en effet, obtenir avec la première, le résultat que m'avait donné deux fois la seconde. Un des échantillons de laccase, extrait de la luzerne, renfermait :

Eau d'hydratation (déterminée à $+110^{\circ}$).....	12.4 %
Matières organiques	42.4
Cendres	45.2

et une proportion de manganèse fort petite, inférieure à $\frac{1}{50.000}$.

C'est avec cet échantillon que j'ai réalisé les expériences quantitatives que je rapporte plus loin. Mais on peut en obtenir un autre, ayant une composition et des propriétés analogues, à l'aide du ray-grass (*Lolium perenne* L.). Pour cela, le suc, préparé d'abord comme celui de luzerne et filtré, est additionné de 3 volumes d'alcool. Le précipité, aussi bien égoutté que possible, est ensuite repris par 7 à 8 fois son poids d'eau, contenant un peu de chloroforme. Après une quinzaine d'heures, on recueille le résidu indissous; c'est lui qui, par de nouveaux épuisements, donne le produit cherché. La liqueur, au contraire, renferme une oxydase saturée de manganèse et immédiatement active.

Quand on dissout un décigr. du ferment retiré de la luzerne, dans 50 cc. de solution d'hydroquinone, on n'observe, même après vingt-quatre heures d'agitation continue au contact de l'air, qu'une coloration rouge; au contraire, si on ajoute à la même solution 1 milligr. de manganèse (par exemple à l'état de sulfate), il suffit de deux heures environ pour voir apparaître les premiers cristaux de quinhidrone, témoins évidents de l'oxydation. Les mêmes résultats s'obtiennent avec le produit du ray-grass provenant des derniers épuisements.

Pour plus de certitude, l'expérience peut être conduite quantitativement. On opère alors suivant la méthode que j'ai déjà décrite et on mesure l'oxygène absorbé (1). On trouve ainsi, pour les pro-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 361; 1895.

portions de substances indiquées ci-dessus et une agitation uniforme de 6 heures :

1° Avec le manganèse seul (exp. témoin)	0,3 ^{cc}
2° Avec la laccase seule (de la luzerne), 1 ^{re} exp..	0,2
— — — — — 2 ^e exp..	0,4 (1)
3° Avec la laccase additionnée de manganèse	0,3

J'ajouterai que le manganèse ne paraît utilement remplaçable par aucun autre métal, pas même le fer. J'ai essayé, toujours à la dose d'un milligr. de métal pris sous forme de sulfate : le fer, l'aluminium, le cuivre, le zinc, le cérium, le calcium, le magnésium et le potassium.

Dans aucun cas, le volume d'oxygène absorbé n'a dépassé quelques dixièmes de centimètre cube. Encore, cette légère oxydation peut-elle être attribuée à la très petite proportion de manganèse qui restait dans la laccase mise en expérience.

Ces faits font ressortir l'importance physiologique du manganèse et définissent le rôle que ce métal remplit chez les végétaux. La circonstance que le manganèse existe seulement en faible quantité chez les êtres vivants augmente d'ailleurs la portée de cette conclusion; elle dirige en effet l'attention sur toute une série de corps qui pouvaient passer jusqu'ici comme secondaires parce qu'ils sont peu abondants, comme le manganèse, et qu'on ignore leur signification physiologique; par exemple : le zinc, illustré par l'expérience de Raulin; le bore, dont les recherches de Passerini (2) et surtout de Jay (3) ont démontré la présence si générale chez les plantes, etc.

Mais ces faits comportent encore une autre conséquence. J'ai démontré, avec Mallèvre, que la pectase est incapable de transformer la pectine quand elle a été complètement débarrassée du calcium qui l'accompagne dans les sucres cellulaires; qu'en essayant de séparer ce ferment soluble du jus de carotte, à l'aide de l'alcool, on n'obtenait qu'un produit à peu près inerte, non seulement parce que l'alcool avait altéré en partie la substance organique, mais encore parce qu'il avait séparé celle-ci du principe minéral sans lequel elle est impuissante; il suffisait d'ajouter une trace

(1) Comme j'avais à mesurer, dans chaque expérience, près d'un demi-litre de gaz, soit 10 cloches, il ne faut pas regarder ces chiffres comme exacts à plus de 1 ou 2 dixièmes de centimètre cube près.

(2) *Staz. Spor. Agrar.*, t. 20, p. 471, et t. 21, p. 20 et 565; 1893.

(3) *Comptes rendus*, t. 121, p. 890; 1895.

d'un sel de calcium à la solution de pectase pour lui rendre son activité (1). Aujourd'hui, j'arrive à des résultats analogues avec la laccase. Si l'on veut bien maintenant rapprocher tous ces résultats de la théorie de la coagulation du sang, telle qu'elle a été donnée par Pekelharing (2), se rappeler aussi que la pepsine, la sucrase, l'amylase et d'autres ferments solubles n'agissent qu'en présence d'un acide, on verra se dégager de tout cela comme une notion nouvelle, qui doit être, à mon sens, généralisée.

Désormais, il faudra tenir compte, dans l'étude des ferments solubles, non seulement de la substance organique et très altérable, à laquelle nous attachions jusqu'ici toute l'idée du ferment soluble, mais encore de celles, qu'on pourrait appeler *co-ferments*, ici minérales, là peut-être organiques, qui forment avec la première, le système véritablement actif.

(Travail du laboratoire de chimie organique du Muséum.)

**N° 125. — Dosage de l'oxygène dissous dans l'eau de mer ;
par MM. Albert LÉVY et Félix MARBOUTIN.**

L'un de nous a donné depuis longtemps les détails d'une méthode précise et rapide de dosage de l'oxygène dissous dans les eaux. Appliquée depuis quinze ans à l'observatoire de Montsouris par le même chimiste, M. M. Franck, elle nous a permis de suivre chaque semaine les variations que présentent, au point de vue de l'oxygène dissous, les différentes eaux de sources, de rivières, de drainage, etc.

Cette méthode consiste à peroxyder partiellement, à l'aide de l'oxygène dissous dans l'eau, un excès de protoxyde de fer et à compléter l'oxydation par du permanganate de potasse titré. Nous avons décrit, dans les différents *Annuaire*s de Montsouris, le procédé opératoire et discuté chaque année les résultats obtenus.

Cette méthode a présenté quelques difficultés quand on a voulu l'appliquer à l'analyse des eaux très chlorurées, des eaux de mer par exemple. Dans ce cas, au moment où l'on verse le permanganate, on constate un dégagement de chlore qui conduit à une lecture trop élevée :

				Lecture.	
50 ^{cc}	Eau naturelle			22,80	Pas de Cl
50	—	+ 50 ^{cc} solution chlorurée...		23,00	Dégag. de Cl
50	—	+100	—	... 23,30	Dégag. de Cl

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 13, p. 77 et 255; 1895.

(2) *Virchow's Fortschritt*, t. 1, 1891.

On arrive cependant, même avec une eau très chlorurée, à obtenir de bons résultats par l'emploi du permanganate, à la condition de faire un repère spécial pour chacune des eaux et d'agiter avec précaution le liquide, et d'une manière toujours identique.

Mais nous préférons pour les eaux très chlorurées remplacer le permanganate par du bichromate de potasse et déceler la fin de l'opération par le procédé de la touche, au moyen du ferricyanure de potassium.

Nous avons fait les constatations suivantes :

1° Pour une eau de source ou de rivière, le permanganate et le bichromate donnent le même résultat, et ce résultat est exactement celui qu'on obtient en extrayant le gaz au moyen de la pompe à mercure.

*Eau d'Avre puisée le 10 mars 1897 au réservoir
de la rue Villejust.*

Méthode au permanganate : volume d'eau 95^{cc},200.

Repère.....	24,000 ^{cc}
Lecture.....	17,300

$$\text{Dans 1 litre d'eau, } \frac{24,00 - 17,30}{95,2} \times 160,8 \dots\dots\dots 11,32^{\text{mg}}$$

Méthode au bichromate : volume d'eau 96^{cc},600.

Repère.....	23,800 ^{cc}
Lecture.....	17,000

$$\text{Dans 1 litre d'eau, } \frac{23,80 - 17,00}{96,6} \times 160,0 \dots\dots\dots 11,26$$

Oxygène extrait par la pompe à mercure :

Opéré sur.....	364,800 ^{cc}
Oxygène mesuré à 0° et 760 ^{mm}	2,873

$$\text{Dans 1 litre d'eau, } 1,43 \times \frac{2,873 \times 1000}{364,800} \dots\dots\dots 11,26$$

2° L'oxygène dissous dans l'eau de mer est dosé très exactement, à l'aide du bichromate, malgré la quantité notable de chlorures et de sels magnésiens.

Nous avons opéré sur un échantillon pris dans une bonbonne expédiée de Concarneau par les soins de M. Fabre-Domergue.

Trois déterminations au bichromate nous ont donné par litre d'eau :

$$\begin{aligned}
 \text{Première analyse : } & \frac{23,50 - 17,40}{102,6} \times 160,0 \dots\dots\dots 9,52 \\
 \text{Deuxième analyse : } & \frac{23,50 - 17,65}{98,3} \times 160,0 \dots\dots\dots 9,52 \\
 \text{Troisième analyse : } & \frac{23,50 - 17,75}{96,6} \times 160,0 \dots\dots\dots 9,53
 \end{aligned}$$

Oxygène extrait par la pompe à mercure :

$$\begin{aligned}
 \text{Opéré sur} \dots\dots\dots & 364,800 \\
 \text{Oxygène mesuré à } 0^\circ \text{ et } 760^{\text{mm}} \dots\dots & 2,432
 \end{aligned}$$

$$\text{Dans 1 litre d'eau, } 1,43 \times \frac{2,432 \times 1000}{364,8} \dots\dots\dots 9,51$$

Quand les eaux, comme celles de la mer, sont très magnésiennes, au moment où, suivant notre procédé, on alcalinise la liqueur par de la potasse, on voit la magnésie se précipiter sous forme de cylindres plus ou moins allongés affectant l'apparence de grains de riz. Ce précipité ne gêne nullement l'opération : on se contente de retourner plusieurs fois la pipette qui renferme le liquide, bout pour bout, afin de disséminer le précipité dans la masse liquide.

La solution de bichromate conserve presque indéfiniment son titre.

N° 126. Sur le dosage de la crème de tartre dans les vins ; par M. H. JAY.

Plusieurs auteurs, au sujet du dosage du bitartrate de potasse, préconisent plutôt les méthodes qui reposent sur la cristallisation de ce sel après évaporation du liquide, que celles qui utilisent la précipitation directe au moyen d'un liquide approprié, tel que l'alcool et l'éther, par la raison que les premières fournissent généralement une dose de bitartrate de potasse plus élevée que les secondes. Ils en déduisent, implicitement tout au moins, que les méthodes par évaporation sont plus exactes que celles par précipitation.

J'ai voulu me rendre compte de la différence des résultats présentés par les divers procédés et j'ai effectué, dans ce but, une série d'essais qui ont porté sur l'eau alcoolisée, le vin, le poiré et un liquide synthétique se rapprochant autant que possible du vin par sa composition, tartrés à des doses différentes.

Les essais entrepris donnèrent lieu aux remarques suivantes :

1° Eaux alcoolisées à 9° et tartrées à 1^{er},35 et 2^{er},72 par litre.

La précipitation par l'alcool éthéré (Berthelot et de Fleurieu) donna directement 1^{er},13 et 2^{er},53, d'où la correction à ajouter oscille de 0^{er},19 à 0^{er},22.

La cristallisation, après évaporation de 100 à 10 cc. (Reboul) fournit directement 1^{er},24 et 2^{er},60. Il y a donc également une correction à faire, plus faible que dans l'essai précédent, mais cependant appréciable.

2° Vin fournissant, par la méthode Berthelot, 2^{er},10 de crème de tartre, accuse, par le procédé Reboul, 2^{er},55.

Ce vin reçoit une addition de 1 gr. de bitartrate par litre et donne alors respectivement 3^{er},12 et 3^{er},60.

Si la correction, constatée dans le cas de l'eau, est faite pour ces deux vins, on aurait réellement : vin primitif, 2^{er},30 et 2^{er},65 et vin additionné de 1 gr. de tartre, 3^{er},32 et 3^{er},70. Ces écarts de 0^{er},35 et 0^{er},38 ne paraissent pas devoir être attribués à une solubilité plus grande de la crème de tartre dans le liquide éthéro-alcoolique, mais bien plutôt à un entraînement, dans la méthode des cristallisations, d'un autre sel acide compté comme tartre.

3° L'étude d'un poiré, préparé par moi en 1893, élucidera ce point en partie.

La méthode Berthelot n'y accusa que des traces indosables de crème de tartre, tandis qu'après addition de 3 gr. de bitartrate, je retrouvai 2^{er},82. On pourrait en inférer que ce poiré renfermait réellement environ 0^{er},10 par litre de crème de tartre naturelle.

Le procédé Reboul, sur ces deux liquides, fournit, dans le premier cas, poiré naturel, 0^{er},30 et dans le deuxième, poiré tartre, 3^{er},24. Si, comme précédemment, l'on ajoute à ces chiffres les corrections constatées dans le cas de l'eau, on obtient pour le poiré naturel, 0^{er},40 et pour le poiré tartre, 3^{er},34. L'on voit de suite que ces derniers chiffres doivent être exagérés, puisqu'en retranchant la dose hypothétique accusée par le procédé Berthelot, la proportion dépasse encore et d'une façon appréciable les 3 gr. ajoutés.

Dans l'essai suivant, le poiré tartre à 3 gr. fut additionné d'une quantité de potasse telle que 1^{er},375 de bitartrate puissent être neutralisés. La proportion restant théoriquement libre était de 1^{er},625. Les résultats furent : par la méthode de Berthelot, 2^{er},82 et par le procédé Reboul, 3^{er},12. Ce n'est donc pas le bitartrate de potasse qui, dans cet essai, s'est trouvé neutralisé, mais bien plutôt l'acide malique.

4° Les liquides synthétiques qui me servirent à la suite de ces expériences renfermaient :

	A.	B.
Sucres réducteurs	3 ^{gr} ,25	2 ^{gr} ,80
Tannin.....	1,52	1,20
Bitartrate de potasse.....	3,00	1,00
Acide succinique	2,08	2,00
Acide malique.....	4,50	3,80
Sulfate de potasse	2,32	2,30
Chlorure de sodium.....	0,50	0,50
Glycérine	6,16	5,55
Acide acétique.....	1,20	1,70
Potasse (KO).....	"	0,47

Eau alcoolisée à 9° pour 1 litre.

Le dosage de la crème de tartre fournit les résultats suivants :

	A.	B.
Procédé Berthelot	2,86	0,83
Procédé Reboul	3,36	1,21

L'excès trouvé par la méthode Reboul ou toute méthode qui utilise la concentration des liquidés est donc imputable à un sel acide autre que le bitartrate de potasse, le malate, et entraîné en partie pendant la cristallisation de ce dernier. Ce qui confirme cette conclusion, c'est que les liquides précédents, sans bitartrate de potasse, ne laissent pas déposer de cristaux, mais aussitôt qu'on y ajoute une quantité de crème de tartre suffisante pour qu'il y ait cristallisation, le dosage fournit un chiffre plus élevé que la quantité de bitartrate introduite.

Les résidus légèrement alcooliques fournis par toutes les séries d'essais Reboul furent examinés séparément et traités par l'alcool étheré, de façon à précipiter tout ce qui pouvait exister de sels acides ou neutres. Le titrage donna pour chacun d'eux les chiffres suivants, exprimés en crème de tartre :

Poiré naturel.....	0 ^{gr} ,30
Poiré à 3 gr. tartre.....	0,33
Poiré à 1 ^{gr} ,625 tartre	0,26
Vin type.....	0,47
Vin type additionné de 1 gr. tartre.....	0,52
Liquide synthétique à 3 gr. tartre.....	0,43
Liquide synthétique à 1 gr. tartre.....	0,29

Ces chiffres devraient théoriquement être ajoutés à ceux obtenus

directement, afin de faire figurer la totalité de ce que l'on croit être la crème de tartre, mais on s'aperçoit bien vite de l'erreur considérable que l'on commet, puisque en laissant de côté les liquides qui contiennent naturellement du bitartrate de potasse, on constate pour les liquides synthétiques, une dose de 3^{gr},79 quand on n'a que 3 gr. et de 1^{gr},50 au lieu de 1 gr. mis en expérience.

Le défaut des méthodes basées sur la cristallisation après évaporation, réside donc dans la rupture de l'équilibre qui existait entre les divers sels et acides des boissons, rupture qui ne se produit pas quand on opère par précipitation au moyen de l'alcool étheré. On peut, du reste, facilement se rendre compte de ce phénomène en ramenant à 10 cc., par évaporation, des quantités croissantes d'un même vin ou d'un même liquide dont la teneur en bitartrate de potasse est parfaitement connue et en précipitant par l'alcool étheré. Les résultats que l'on obtient ainsi sont de plus en plus élevés et dépassent, à partir du moment où la réduction est de 5 à 1, la quantité existant réellement.

La conclusion de ce travail est donc que les résultats, intrinsèquement et directement inexacts, donnés par la méthode Berthelot et de Fleurieu sont cependant plus près et, par leurs corrections, plus constamment près de la vérité que ceux produits par les méthodes basées sur la cristallisation, dont les excès ne paraissent pas, dans tous les cas, posséder la même constance.

N° 127. — Sur la recherche des colorants jaunes de la houille dans les vins blancs contenant du caramel; par MM. Alberto d'AGUIAR et WENCESLAU da SILVA.

Nous avons mentionné antérieurement (1) les différences que dans la recherche d'un colorant artificiel présentent les vins blancs contenant quelque dérivé jaune de la houille et ceux qui ne sont colorés qu'avec le caramel.

Présentement nous allons exposer les résultats de nos essais sur nos vins colorés avec un mélange de caramel et de colorants jaunes dérivés de la houille.

Nous ferons cependant remarquer qu'en employant le caramel pour colorer un vin il n'y a aucun avantage dans l'addition des couleurs jaunes de la houille, puisque l'intensité colorante de ces dernières est plus faible que celle du caramel. Nous croyons donc que seulement dans des cas très rares on se trouvera en présence d'un vin coloré avec un semblable mélange.

(1) *Bull. Soc. chim. de Paris*,

Dans ces essais nous avons employé encore le vin *Ermida*, contenant la même proportion de colorant de la houille, c'est-à-dire 2 mgr. pour 400 cc. du vin et 10 cc. de la solution de caramel. Ces vins présentaient tous une intensité colorante égale à 4,5 fois celle du vin naturel *Ermida* et une coloration jaune rougeâtre, semblable à celle de la solution de caramel, hormis l'échantillon contenant du méthylorange, qui présentait un ton rouge plus vif.

Nous avons étouffé à dessein avec le caramel la coloration due aux couleurs de la houille, peu intense du reste, afin d'apprécier, dans des conditions défavorables, le limite de sensibilité de la recherche d'un colorant de la houille en présence du caramel et reconnaître l'influence de ce dernier quand, en présence des résultats analytiques, on a à conclure pour l'existence ou l'absence des dérivés de la houille.

Voici les résultats de nos essais.

I. — *Essais avec l'alcool amylique en solution ammoniacale.*

a)

N ^o .	COLORANTS additionnés au vin.	COLORATION de l'alcool amylique.	COLORATION DE LA SOIE.
1	Caramel et binitronaphtol....	Jaune.	Jaune vif.
2	— et chrysodine.....	Jaune foncé.	Jaune foncé.
3	— et brun de Bismarck .	Jaune.	Jaunâtre faible.
4	— et orange II.....	Saumon faible.	Saumon faible.
5	— et tropeoline.....	—	—
6	— et rouge de Biebrich.	—	Rose jaunâtre faible.
7	— et azoïlavine.....	Jaune.	Jaune très faible.
8	— et hélianthine α	—	Jaune faible.
9	— et méthylorange....	Jaune vif.	Jaune.
10	— et amidozobenzol...	Jaune.	Jaune foncé.
11	— et jaune de naphthol S.	Jaune très pâle.	Jaune net.
12	—	Jaunâtre très pâle.	Jaunâtre très pâle.

Afin d'apprécier plus facilement l'ensemble des résultats mentionnés dans le tableau ci-dessus, voici le degré de netteté qu'ils présentaient :

	COLORATION de l'alcool amylique avec les numéros.	COLORATION DE LA SOIE avec les numéros.
Très nette.....	2, 4, 5, 6, 9	1, 2, 4, 5, 6, 9, 10
Nette.....	1, 7, 8, 10	8, 11
Douteuse.....	3, 11	»
Presque nulle.....	12	3, 7, 12

b) Les liqueurs amylicooliques ont été évaporées à la siccité et les résidus repris par l'acide sulfurique concentré et ensuite additionnés d'un peu d'eau. Nous avons aussi réalisé ce traitement avec l'acide chlorhydrique.

Voici les changements de coloration :

N ^{os} .	COLORATIONS des résidus amylicooliques.	ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE		ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.	
		concentré.	étendu.	concentré.	étendu.
1	Jaune.	Rouge-marron.	Jaunâtre.	Décoloration légère	Jaune faible.
2	Jaune orangé.	—	Rose et après jaune	Rouge.	Jaune foncé.
3	Jaune-marron faible	Marron jaunâtre.	Jaune faible.	Jaune-rose faible.	Jaunâtre.
4	Jaune-saumon.	Rouge foncé.	Jaune rougeâtre.	Rouge sang.	Orangé.
5	Saumon pâle.	Violet.	Jaune.	Rouge-violet.	Jaune orangé.
6	Jaune rougeâtre.	Marron rougeâtre.	—	Rougeâtre.	Orangé.
7	Jaune.	Rouge-marron.	—	Jaune-marron.	Jaune vif.
8	—	—	Jaune faible.	Rougeâtre.	Jaune foncé.
9	Rouge.	—	Rouge faible et après rose.	Rouge.	Rose.
10	Jaune.	—	Rouge et après orangé.	Rouge fugace.	Jaune.
11	Jaunâtre.	Marron.	Jaunâtre.	Jaunâtre.	Jaunâtre.
12	—	—	—	—	—

	COLORATION des résidus.	ACTION DE H ² SO ⁴ .	ACTION DE HCl.
Très nette	2, 4, 5, 6, 9	2, 9	2, 4, 5, 9, 10
Nette	1, 7, 8, 10	1, 4, 5, 6, 7, 10	1, 6, 7, 8
Douteuse	3, 11, 12	8	3
Presque nette	»	3, 11, 12	11, 12

c) 10 cc. de chacune des liqueurs amylicooliques ont été évaporés à la siccité, traités par l'acide sulfurique concentré et ensuite étendus avec de l'eau et filtrés; ces solutions, agitées avec l'alcool amylique, ont coloré celui-ci. Les colorations étaient très nettes avec les n^{os} 1, 2, 9 et 10; nettes avec 4, 5 et 6; et douteuses avec 3, 7, 8, 11 et 12. Elles étaient propres aux colorants employés et ont été déjà mentionnées.

II. *Essais avec l'éther acétique en solution ammoniacale.*

N ^o .	COLORATION de l'éther acétique.	COLORATION DE LA SOIE.	COLORATION des résidus d'évaporation.
1	Jaune vif.	Jaune.	Jaune vif.
2	—	Jaune foncé.	Orange foncé.
3	Jaunâtre faible.	Jaune faible.	Jaune-marron.
4	Saumon faible.	Jaune rose.	Jaune rougeâtre.
5	—	Rose jaunâtre faible.	Orange foncé.
6	Presque incolore.	Rose net.	Jaune orangé faible.
7	Jaune faible.	Jaune net.	Jaune vif.
8	—	Jaune faible.	—
9	—	Jaune.	Jaune.
10	Presque incolore.	Presque incolore.	—
11	—	—	Jaune-marron.
12	—	—	Marron faible.

	COLORATION de l'éther acétique.	COLORATION de la soie.	COLORATION des résidus d'éva- poration.
Très nette.....	1, 2	»	1, 2, 4, 5, 8
Nette.....	4, 5, 7, 8, 9	1, 2, 4, 5, 6, 7, 9	7, 9, 10
Douteuse.....	10	3, 8	3, 6
Presque nulle.....	3, 6, 11, 12	10, 11, 12	11, 12

b) Le traitement des résidus amygdalooliques par l'acide sulfurique concentré et addition d'eau ont fourni des résultats nets avec les n^{os} 1, 2, 5, 7, 9, 10; douteux avec 3, 4, 6; et négatifs avec 11 et 12.

III. — *Essais avec le mélange de magnésie et acétate mercurique (procédé Bellier).*

NUMÉROS.	COLORATION DU FILTRATUM	
	avant acidulation.	après acidulation.
1	Jaune pâle.	Jaune.
2	—	Jaune très pâle.
3	—	—
4	Jaune foncé.	Jaune rose.
5	—	—
6	Jaune-rose.	—
7	Jaune foncé.	Jaune.
8	Jaune.	—
9	—	Rouge.
10	Jaune foncé.	Jaune.
11	Jaune vif.	Jaune vif.
12	Jaunâtre.	Jaunâtre plus faible.

	COLORATION DU FILTRATUM	
	avant acidulation.	après acidulation.
Très nette.....	»	4, 5, 6, 8, 9, 11
Nette.....	4, 6, 11	»
Douteuse.....	1, 2, 3, 5, 7, 8, 9, 10, 12	1, 2, 3, 7, 10, 12

Les résultats ci-dessus montrent que même dans un vin contenant du caramel et des couleurs jaunes de la houille on peut généralement reconnaître la présence de celles-ci, quoique l'action du caramel puisse en des cas très rares déguiser un peu les dérivés de la houille, de manière à rendre douteuse leur présence (1). C'est ce qui est arrivé dans nos essais, avec le n° 3 (brun de Bismarck), qui a toujours fourni des résultats douteux; on peut cependant lever ce doute, en faisant l'extraction du colorant sur un plus grand volume de vin. Nous avons fait un essai sur 150 cc. de vin et nous avons obtenu une coloration très nette dans l'alcool amylique et la soie, et des résultats positifs dans le traitement du résidu amylicoolique par l'acide sulfurique et l'eau, suivi de l'extraction en solution ammoniacale.

L'action perturbatrice du caramel se fait surtout remarquer dans le changement des résidus sous l'action de l'acide sulfurique concentré, parce que le caramel donne des colorations très foncées qui cachent la coloration due au dérivé de la houille. Il convient alors d'étudier les changements de coloration des résidus, sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré, qui fournit, comme nous l'avons déjà vu, des renseignements autrement nets.

Malgré les conditions relativement défavorables où nous nous sommes placés (prédominance de la quantité de caramel sur celle du colorant de la houille et petite position de vin employé dans les essais), on voit que l'extraction en solution ammoniacale par l'alcool amylique et par l'éther acétique fournit des éléments sûrs pour reconnaître l'existence d'un colorant de la houille.

IV. — Recherche du jaune de naphthol S et des colorants analogues.

Si la confusion des colorants jaunes de la houille et du caramel n'est pas permise, il n'est pas moins vrai que l'extraction par l'alcool

(1) Nous croyons que la présence du caramel n'est pas toujours défavorable, puisque les vins n° 2 et 11 (chrysoïdine et jaune de naphthol S) ont donné des résultats plus nets que dans notre première série d'essais.

amylique ou l'éther acétique ne pourra toujours faire déceler le dérivé de la houille; c'est ce qu'il est arrivé dans nos essais avec le jaune de naphthol S. Ce colorant, de même que le jaune diamant, le jaune brillant S, etc., sont à peine extraits en solution alcaline par les dissolvants (alcool amylique, éther acétique, éther sulfurique), de manière que leur présence peut ne pas être décelée par ces moyens.

Dans ces conditions voici comme nous procédons :

Une portion du vin est franchement acidulée par l'acide sulfurique et agitée avec l'alcool amylique qui extrait tout le dérivé de la houille et une partie de la matière colorante naturelle du vin, etc.; après decantation et filtration l'alcool amylique est agité avec un excès d'ammoniaque et maintenu en repos jusqu'à ce qu'il reste limpide. La matière colorante naturelle du vin, aussi bien que d'autres matières diverses sont précipitées par l'ammoniaque; mais l'alcool amylique retient en solution le colorant de la houille en quantité suffisante pour sa caractérisation par les essais de teinture sur la soie et par les réactifs (1). Après decantation, l'alcool amylique est agité avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique et ensuite évaporé en présence de la soie avec quelques gouttes d'ammoniaque. La soie devient nettement colorée; et l'alcool amylique laisse un résidu coloré qui est ensuite soumis à l'action des acides sulfurique et chlorhydrique et de l'ammoniaque, afin d'étudier les changements produits par ces réactifs.

Nous avons fait ces essais sur des vins colorés avec le jaune de naphthol S, jaune brillant S, jaune diamant, curcuma et farnambouc, et sur le vin naturel. Les résultats ont été positifs avec les trois premiers et négatifs avec les trois derniers, malgré la forte coloration de toutes les liqueurs amylicoliques (1).

Le procédé Bellier a aussi fourni des résultats très nets sur les trois premiers vins et négatifs sur les derniers.

On voit donc qu'il est encore possible, dans ces conditions, d'affirmer la présence d'un colorant de la houille, en suivant la marche que nous venons d'exposer.

(1) De nos essais sur plusieurs colorants jaunes de la houille, nous concluons que l'alcool amylique dissout beaucoup ces colorants en milieu acide; et que l'alcalinisation ultérieure par l'ammoniaque ne les précipite jamais complètement, même quand ils sont insolubles dans celle-ci.

(2) Ces essais ont été encore répétés sur les vins antérieurs et ils ont fourni aussi des résultats positifs. Les résidus de l'évaporation des liqueurs acides amylicoliques ne présentaient pas des colorations caractéristiques; ils allaient du jaune au rouge foncé, hormis celui provenant du vin caramélisé qui était noir.

De toutes nos expériences nous concluons, donc, que les procédés employés jusqu'à présent pour la recherche des colorants de la houille ne permettent pas, quand leurs résultats sont convenablement interprétés, la confusion de ces colorants avec le caramel; tout au plus pourront-ils être insuffisants, en des circonstances exceptionnelles, pour qu'on ne puisse affirmer leur présence. Dans ce dernier cas, il y a avantage à faire l'extraction du colorant en milieu acide, d'après notre méthode.

N° 128. — Sur la rectification industrielle des produits organiques ; par M. Ernest BARILLOT.

Autant il est facile au laboratoire de faire une rectification dans un petit ballon à distillation fractionnée (muni ou non de la colonne Henninger-Lebel, d'un tube à perles Durin, Monnet, d'un réfrigérant Wiscilenus, d'un rectificateur Anderlini, etc.), autant il est difficile en industrie de traiter de grandes quantités de matières organiques distillables et de les séparer par fractionnement.

Récemment, j'ai étudié la séparation industrielle des principes organiques et j'ai commencé par le terme primordial dans la série des produits organiques : l'*alcool méthylique*.

L'alcool méthylique, tel qu'on l'obtient dans la distillation du bois, en vase clos, est toujours accompagné d'une multitude de produits voisins résultant des réactions pyrogénées entre corps initiaux; le problème de la purification des dérivés du bois peut être et est même considéré comme l'un des plus ardues à résoudre dans la chimie organique. Il suffit, du reste, pour s'en faire idée, de résumer les séries de produits dérivés du bois, de remémorer leurs points voisins de distillation, leurs tensions de vapeur respectives, leur parenté étroite.

Carbures.....	Benzéniques. Parafféniques, ébullition graduelle de + 30 à + 360°. Carbures camphéniques non étudiés.
Alcools.....	Méthylique. Allylique. Crotonylique.
Ethers..	Acétate de méthyle. Méthylol. Diméthylol.
Acétones.....	Acétone (CH ³) ₂ CO. Ethylméthylacétone. Méthylbutylcétone. Ethylbutylcétone. Cétones aromatiques.
Aldéhydes....	Formol. Aldéhyde acétique.
Phénols.....	Monoatomique de C ⁶ à C ¹² et dérivés substitués. Phénols diatomiques tels que pyrocatéchine, gâiacol, vèratrol, créosols, vanilline.

Si donc, d'un mélange aussi complexe, on parvient à extraire et à séparer à l'aide de procédés industriels les produits définis qu'il contient, à *fortiori* il est permis d'espérer de pouvoir séparer les

produits contenus dans les mélanges moins complexes qui se présentent dans l'industrie des produits organiques.

Seulement, pour prendre date au point de vue scientifique, je vais résumer les résultats obtenus dans l'application que je viens de faire de la rectification continue des produits organiques, me réservant, dans des communications ultérieures prochaines, de faire connaître les résultats obtenus dans la séparation de produits bouillant de $+10^{\circ}$ à $+300^{\circ}$, avec ou sans application du vide.

Comme en métallurgie, en chimie organique on doit s'efforcer d'éliminer, d'isoler le produit principal, le produit que l'on recherche à utiliser de la *gangué* résiduaire; on doit le faire dès le début; une fois le produit pur sélectionné, il devient plus facile à traiter.

Par le simple énuméré des produits qui se trouvent en présence dans les flegmes méthyliques, on voit combien ils sont altérables, modifiables par condensation, et il importe de les soustraire rapidement aux forces chimiques susceptibles de les modifier et qui sont la chaleur et les réactifs.

Ce but rationnel ne peut être atteint que par la rectification continue — autant applicable au laboratoire qu'en usine.

Pour chaque classe de produits organiques, il y a des modifications spéciales à faire, des adaptations appropriées à employer. Donnons quelques renseignements en ce qui concerne la rectification continue du premier terme de la série des alcools : l'*alcool méthylique*; dans la suite, nous indiquerons l'application de ces procédés à d'autres fonctions.

Les appareils industriels les plus connus sont ceux de Barbet, je n'ai pas encore étudié leur application à l'industrie méthylique; l'appareil qui a servi à mes premiers essais est la modification de l'appareil O. Perrier, employé déjà dans la rectification des alcools ordinaires d'industrie. J'ai fait construire le second appareil industriel par la Société des Établissements Decauville.

Les principes de l'appareil sont :

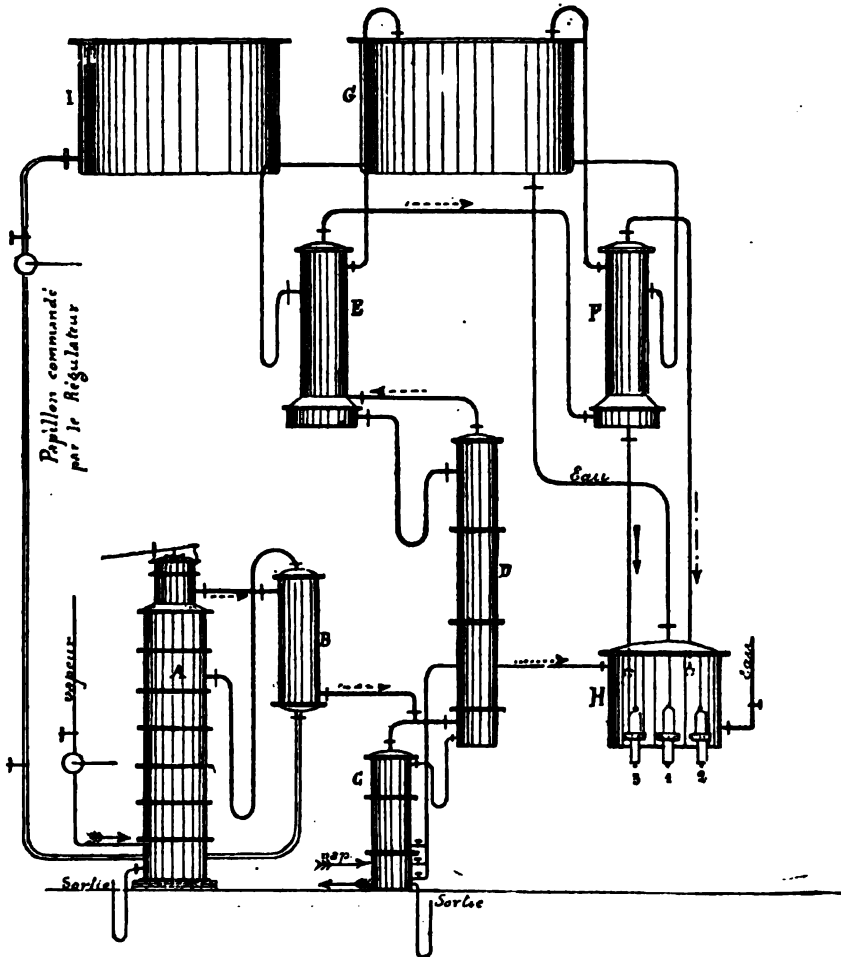
1° Toute vapeur complexe traversant un espace entouré d'un bain à température fixe laissera condensés les principes dont le point d'ébullition est inférieur à celui du bain;

2° L'adaptation d'une série de bains fixes peut théoriquement être faite aux mélanges complexes de vapeurs; ainsi, pour arrêter cinq produits, je suppose :

1°	L'un bouillant à 40°	il faut bain fixe à $38/40$
2°	—	56° — $54/56$
3°	—	67° — $64/65$

.

Pratiquement, les choses ne se passent pas mathématiquement.



- | | |
|--------------------------|------------------------------|
| A. Colonne à distiller, | -----> Vapeurs alcooliques.. |
| B. Chauffe-Vin. | —————> Alcool. |
| C. Colonne d'épuisement. | -----> Produits de Tête. |
| D. Colonne à rectifier. |> Amygdules. |
| E. F. Analyseurs, | —————> Vapeur |
| G. Condenseur | |
| H. Réfrigérant. | |
| I. Bac à moult. | |
| | 1. Alcool. |
| | 2. Têtes. |
| | 3. Huiles, |

En effet, cette théorie semble en contradiction complète avec la loi de Neumann, qui dit que « les quantités de deux liquides passées

à la distillation, évaluées en poids moléculaires, sont en elles dans le même rapport que les tensions de vapeur de ces liquides déterminées à la température de la distillation, cette température restant constante ». Quoi qu'il en soit, voici dans quelles conditions fonctionne l'appareil :

Dans la colonne A arrive le vin ou les *moûts* ou les flegmes méthyliques à rectifier venant déjà chauds par leur passage dans un récupérateur tubulaire, puis dans un chauffe-vin B. Les vapeurs alcooliques s'engagent dans la colonne D et là se scindent en deux fractions :

Les vapeurs légères, *têtes et milieux*, montent ensemble dans un premier analyseur E, les produits de *queue* (allyliques et phénols) mélangés à l'alcool, volant rétrograder dans la colonne d'épuisement C qui fait monter en D ce qui reste d'alcool et qui conduit les huiles de la 3^e coulée en H.

Les vapeurs légères séparées des produits lourds viennent s'analyser en F après avoir acquis en E un haut degré.

Ces analyseurs, remplis de perles et entourés de bains à température constante, sont modifiables suivant le degré de séparation qu'il importe d'atteindre.

Les bains de produits en ébullition sont à température constante, car un double réfrigérant ascendant G retourne aux bains E et F la partie volatilisée de ces bains.

Ainsi on sépare l'acétone dans la coulée n° 2 venant de F et l'alcool venant aussi de F coule en I.

Des régulateurs, analogues aux régulateurs classiques de laboratoire, règlent automatiquement les entrées rationnelles de flegmes et de vapeur dans la colonne de distillation.

En donnant prochainement l'ensemble des résultats obtenus avec ces appareils, puis avec d'autres appareils basés sur un principe tout différent de celui qui a présidé à l'établissement de l'autorectificateur décrit (1).

(1) Un appareil continu, autorectificateur de laboratoire, en verre, pouvant être utilisé pour le dosage précis des alcools, est en construction chez M. Berlemont.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Influence de la surfusion sur le point de congélation des dissolutions de chlorure de sodium et d'alcool ; F. M. RAOULT (*C. R.*, t. 124, p. 885 ; 26 avril 1897). — L'auteur a donné, en 1886, l'expression de la relation qui doit exister entre l'abaissement correct et l'abaissement observé dans les dissolutions aqueuses ; il a montré que, en prenant quelques précautions, l'erreur due à la surfusion peut être facilement rendue inférieure à 0°,01. Cette expression est la suivante : $C = C'(1 - KS)$, C = abaissement correct, C' = abaissement observé, S = surfusion, K = coefficient qui reste constant tant que l'instrument et la méthode restent les mêmes. L'auteur, dont les expériences actuelles ont porté sur les dissolutions aqueuses de sel marin et d'alcool, détermine l'abaissement correct, c'est-à-dire celui qui répond au cas fictif où la surfusion serait nulle, en produisant des surfusions de grandeurs déterminées et mesurant exactement les points de congélation correspondants : il détermine l'abaissement du point de congélation d'une dissolution en produisant successivement des surfusions voisines de 0°,5, 1°, 1°,5 ; il porte les surfusions S en abscisses et les abaisséments du point de congélation observés C' en ordonnées. Ces points sont à peu près en ligne droite ; l'écart est donc proportionnel à la surfusion. On prolonge cette droite jusqu'à l'axe des ordonnées ; l'ordonnée du point d'intersection est l'abaissement C du point de congélation de la dissolution pour une surfusion nulle. On peut, à l'aide de ces données, calculer K qui représente l'erreur relative produite par une surfusion de 1° sur l'abaissement du point de congélation d'une dissolution de concentration déterminée ; en effet, $K = \frac{C' - C}{C'S}$; C , C' , S sont connus. Les résultats obtenus avec des dissolutions aqueuses d'alcool et de NaCl montrent que l'erreur relative K n'est pas indépendante de la concentration, comme on le croyait, et qu'elle peut varier du simple au double à mesure que la dilution devient plus grande.

Sur un phosphate de calcium cristallisé formé dans un cercueil de plomb aux dépens d'un cadavre ; A. LACROIX (*C. R.*, t. 114, p. 419 ; 22.2.97). — Des travaux de voirie exécutés au mois

d'août 1896, rue de Béarn, à Paris, sur l'emplacement de l'ancien couvent des Minimes, ont mis à découvert deux cercueils de plomb datant de l'année 1630, lesquels se trouvent aujourd'hui au musée Carnavalet. L'un d'eux renfermait un squelette qui a été brisé au cours du transport; les os étaient en partie recouverts d'un enduit de paillettes blanches cristallines. La cavité crânienne elle-même se trouvait transformée en une magnifique géode tapissée de crist. blancs aciculaires, groupés en rosettes et atteignant 0^m,008 de longueur. Ces cristaux sont constitués par du *phosphate dicalcique hydraté* ou *métabrushite* $\text{PO}^4\text{CaH} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$, et se présentent en aiguilles clinorhombiques aplaties suivant *g*¹. Des cristallisations semblables de PO^4CaH ont été observées à plusieurs reprises sur des accumulations d'ossements fossiles; il y a lieu de remarquer, dans le cas présent, que les réactions se sont effectuées en vase absolument clos. Peut-être la plus grande abondance du dépôt cristallin dans la boîte crânienne est-elle due à la richesse en PO^4H^3 de la substance cérébrale.

L. BOURGEOIS.

Sur le biphosphure d'argent; A. GRANGER (*C. R.*, t. 124, p. 896; 26 avril 1897). — En maintenant à 400° dans un courant de vapeur de P de l'argent réduit, le métal perd son éclat et fournit une matière grise, cassante, à structure crist. Si on prolonge l'action et qu'on refroidisse brusquement, on obtient un phosphure de composition constante et définie: c'est le corps AgP^2 . De même que le phosphure d'or, ce corps peut être totalement détruit au sein d'un gaz inerte à la température même de sa production. A 500°, il n'y a plus de réaction. MM. Hautefeuille et Perrey ont montré que le rochage de Ag dans la vapeur de P détruit la combinaison de ces deux corps, lesquels ne peuvent s'unir à température très élevée.

Dosage de l'ozone atmosphérique au Mont-Blanc; Maurice de THIERRY (*C. R.*, t. 125, p. 460; 1.3.97). — Les dosages ont montré que la proportion d'ozone croît avec l'altitude. A Chamonix (1,050^m), on trouve 3^{mm},5, 3^{mm},9; aux Grands-Mulets (3,020^m), 9^{mm},4. A la même époque, à Montsouris, l'air contenait 2^{mm},3 d'ozone.

P. ADAM.

Sur le point de congélation du lait; H.-J. HAMBURGER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 349). — D'après l'auteur, la valeur moyenne de l'abaissement du point de congélation pour le lait est de 0°,561. La détermination de cette constante permet de doser la quantité d'eau ajoutée à un lait donné.

E. BLAISE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 41 JUIN 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. COUTURIEUX (Charles), pharmacien, 3, rue Washington;

M. DEMAILLY (Victor), 4 et 6, rue Sébastopol, à Courbevoie (Seine).

Est nommé membre non résident :

M. J. BARBIER, pharmacien de 1^{re} classe, 18, rue de Paris à Magny-en-Vexin (Seine-et-Oise).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. TABARIÈS DE GRANDSAIGNES, membre de la Société géologique de France, 30, rue de Civry, à Paris, présenté par MM. L'HOTÉ et LIVACHE;

M. BRICEMORET, chef de laboratoire à la Faculté de médecine, 58, rue La-Fontaine, à Paris, présenté par MM. ANDRÉ et LEIDIÉ;

M. GUINET, pharmacien, 87, rue du Temple, présenté par MM. LAFONT et BÉHAL.

Est proposé pour être membre non résident :

M. BONELLI (Louis-Georges), pharmacien à Turin, présenté par MM. FREUNDLER et BÉHAL.

La Société a reçu :

United states geological survey, publié sous la direction de M. Charles D. Walcott (1895-1896, produits métalliques et charbon; 1895-1896, produits métalliques, excepté le charbon);

Le *Recueil des travaux de la Société libre d'agriculture, sciences, arts et belles-lettres de l'Eure*;

Le *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*;

M. le D^r L. AZOULAY, 54, rue Lafontaine, à Paris, a déposé deux plis cachetés à la date du 1^{er} juin.

M. BÉHAL offre à la Société le second volume du *Traité de chimie organique, d'après les théories modernes*, qu'il vient de publier. Ce second volume renferme la série acyclique et les corps de constitution peu connue ou inconnue.

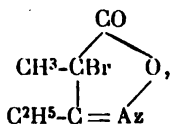
M. GAUTIER présente, en son nom et en celui de M. HÉLIER, les recherches qu'ils ont faites sur la combinaison du chlore et de l'hydrogène sous l'influence de la lumière et de la chaleur.

M. VILLIERS indique un procédé d'oxydation pour les corps minéraux et les composés organiques de la série grasse, et de substitution pour les composés de la série aromatique, fondé sur la propriété des sels de manganèse de développer ou de faciliter les oxydations, lorsqu'ils sont introduits dans un milieu oxydant.

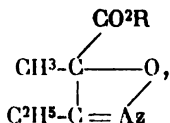
Cette action des sels de manganèse peut se manifester même dans certains cas d'oxydation produits par absorption de l'oxygène de l'air.

M. Villiers montre l'oxydation de l'acide oxalique par l'acide chlorhydrique et l'acide azotique sous l'influence du sulfate de manganèse.

M. HANRIOT présente, au nom de M. REYNAUD et au sien, la suite des recherches qu'il a entreprises sur les isoxazolones. La bromométhylisoxazolone



traitée par les alcalis, remplace son brome par un oxhydrile en donnant un sel.



fort stable; lorsqu'on met l'acide en liberté, il se dédouble avec perte de CO². L'oxime du méthyléthycétol ainsi formée, traitée par

les acides concentrés, donne de l'hydroxylamine et le méthyléthylcétol ou plutôt son produit d'oxydation, la méthyléthylidicétone $\text{CH}_3\text{-CO-CO-C}_2\text{H}_5$, en même temps qu'il se forme divers produits de réduction.

M. LE CHATELIER a étudié les résidus de l'attaque rapide du carbure de calcium par l'eau; il y a trouvé, à côté du carbure de silicium, du siliciure de fer et du siliciure de calcium.

M. BÉHAL présente une note de M. PRUD'HOMME, qui a étudié l'action d'un mélange de soude et d'alcool étendus sur les p.-nitro-diamidotriphénylméthane. Il se produit une migration d'un des O du groupe AzO^2 , et il se forme le carbinol ou la base d'un diaminotriphénylméthane, ayant un groupe AzO en position para dans le noyau benzénique non aminé. Dans le cas du p.-nitrodiaminotétraméthyltriphenylméthane, l'auteur a isolé, à l'état cristallisé, deux isomères, l'un jaune, l'autre rouge foncé, qui, réduits en solution acide ou en solution alcaline, mènent à la même fuchsine tétraméthylée (violet).

Ces deux corps possèdent les mêmes propriétés et ne se distinguent que par la manière dont ils se dissolvent dans les acides, le corps rouge se colorant immédiatement en bleu, qui passe graduellement au vert jaune, tandis que le corps jaune donne d'abord une solution incolore que l'action de la chaleur amène au vert jaune.

M. Prud'homme conclut à l'existence d'un carbinol et d'une base de la forme proposée par M. Hugo Weil. Ses recherches confirment aussi la formule attribuée par M. Rosenstiehl aux fuchsines.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 129. — Sur la liquéfaction du fluor; par MM. H. MOISSAN et J. DEWAR.

Les propriétés physiques d'un grand nombre de composés fluorés minéraux et organiques faisaient prévoir théoriquement que la liquéfaction du fluor ne pouvait se faire qu'à très basse température.

Tandis que les chlorures de bore et de silicium sont liquides à

la température ordinaire, les fluorures sont gazeux et bien éloignés de leur point de liquéfaction. La différence est la même pour les composés organiques : le chlorure d'éthyle bout à $+12^{\circ}$ et le fluorure d'éthyle à -32° (1); le chlorure de propyle bout à $+45^{\circ}$ et le fluorure de propyle à -2° (2). Des remarques semblables avaient été indiquées antérieurement par Paterno et Olivieri (3) et par Wallach et Heusler (4). On peut rapprocher de ces faits les expériences de Gladstone sur la réfraction atomique (5).

Enfin par certaines de ses propriétés, bien que le fluor reste nettement en tête de la famille du chlore, il se rapproche de l'oxygène.

L'ensemble de ces observations paraissait bien établir que le fluor ne pourrait que difficilement être amené à l'état liquide. L'un de nous avait démontré qu'à -95° , à la pression ordinaire, il ne changeait pas d'état (6).

Dans les nouvelles expériences que nous publions aujourd'hui, le fluor a été préparé par électrolyse du fluorure de potassium en solution dans l'acide fluorhydrique anhydre. Le gaz fluor était débarrassé des vapeurs d'acide fluorhydrique par son passage dans un petit serpentín de platine refroidi par un mélange d'acide carbonique solide et d'alcool. Deux tubes de platine remplis de fluorure de sodium bien sec complétaient cette purification.

L'appareil à liquéfaction se composait d'un petit cylindre de verre mince, à la partie supérieure duquel on avait soudé un tube de platine. Ce dernier contenait, suivant son axe, un autre tube plus petit de même métal. Le gaz à liquéfier arrivait par l'espace annulaire, passait dans l'ampoule de verre et ressortait par le tube intérieur.

Cet appareil était réuni, par une soudure, à un tube adducteur qui amenait le fluor.

Dans ces expériences nous avons employé l'oxygène liquide comme substance réfrigérante. Cet oxygène était préparé par les

(1) H. MOISSAN, Propriétés et préparation du fluorure d'éthyle [*Ann. Chim. Phys.* (6), t. 19, p. 266].

(2) MESLANS, *Comptes rendus*, t. 108, p. 362.

(3) PATERNO et OLIVIERI, Sur les trois acides fluobenzoniques isomères et sur les acides fluotoluidique et fluoanisique (*Gazz. chim. ital.*, 1882, t. 12, p. 85, et t. 13, p. 583).

(4) WALLACH et HEUSLER, *Annales de Liebig*, 1837, t. 243, p. 219.

(5) J. H. and G. GLADSTONE, Refraction and dispersion of fluorobenzène and allied compounds (*Phil. Mag.*, 5^e série, t. 24, p. 15).

(6) H. MOISSAN, Nouvelles recherches sur le fluor (*Ann. Chim. Phys.*, 6^e série, t. 24, p. 224).

procédés décrits par l'un de nous, et ces recherches ont exigé la consommation de plusieurs litres de ce liquide (1).

L'appareil étant refroidi à la température d'ébullition tranquille de l'oxygène (-183°) le courant de gaz fluor passait dans l'ampoule de verre sans se liquéfier. Mais à cette basse température, le fluor avait perdu son activité chimique, il n'attaquait plus le verre.

Si l'on vient alors à faire le vide sur l'oxygène, on voit aussitôt que l'ébullition rapide se produit, un liquide ruisseler à l'intérieur de la petite ampoule de verre, tandis qu'il ne sort plus de gaz de l'appareil. A ce moment, on bouche avec le doigt le tube de sortie du gaz pour éviter toute rentrée d'air. L'ampoule de verre ne tarde pas à se remplir d'un liquide jaune clair possédant une grande mobilité. La couleur de ce liquide rappelle bien la teinte du fluor vu sous une épaisseur d'un mètre. D'après cette expérience le fluor se liquéfie aux environs de -185° .

Aussitôt que le petit appareil de condensation est retiré de l'oxygène liquide, la température s'élève et le liquide jaune entre en ébullition en fournissant un abondant dégagement de gaz présentant bien les réactions énergiques du fluor.

Nous avons profité de ces expériences pour étudier quelques-unes des réactions du fluor sur les corps maintenus à très basse température.

Le silicium, le bore, le carbone, le soufre, le phosphore et le fer réduit, refroidis dans l'oxygène liquide, puis projetés dans une atmosphère de fluor, ne deviennent pas incandescents. A cette basse température le fluor ne déplace pas l'iode des iodures. Cependant son énergie chimique est encore assez grande pour décomposer avec incandescence la benzine ou l'essence de térébenthine aussitôt que la température s'élève au-dessus de -180° . Il semble que l'affinité puissante du fluor pour l'hydrogène soit la dernière à disparaître.

Enfin, il est une autre expérience que nous devons mentionner. Lorsque l'on fait passer un courant de gaz fluor dans l'oxygène liquide, il se produit rapidement un dépôt floconneux de couleur blanche qui ne tarde pas à se réunir au fond du vase. Si l'on agite le mélange et qu'on le jette sur un filtre, on sépare le précipité qui possède la curieuse propriété de déflagrer avec violence aussitôt que la température s'élève.

Nous poursuivons l'étude de ce composé ainsi que celle de la

(1) J. DEWAR, *New researches on liquid air* (*Royal Institution of Great Britain*, 1896; *Proc. Roy. Inst.*, 1893).

liquéfaction et de la solidification du fluor qui exigent encore de nouvelles expériences.

N° 130. — Études sur les applications de l'acétylène à l'éclairage ; par M. L.-M. BULLIER.

L'acétylène qui jusqu'à 1894, semblait devoir rester dans le domaine de la science pure et n'être susceptible d'aucune application industrielle, a pu, grâce aux magnifiques recherches de M. H. Moissan sur les hautes températures, entrer dans la pratique.

En présence de la grande extension que prend l'emploi de ce gaz, nous avons été amenés à étudier les différents états sous lesquels il pourrait être employé avantageusement comme mode d'éclairage.

Ces essais ont porté sur l'acétylène pur et sur des mélanges d'acétylène avec l'air, l'azote, l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'hydrogène et le gaz d'éclairage.

Les résultats de ces essais nous prouvent, que si l'on ne peut admettre d'une façon générale, que le gaz ordinaire ne peut être remplacé par l'acétylène dans toutes ses applications à l'éclairage, l'addition de gaz étrangers faciliterait beaucoup son emploi et permettrait d'obtenir des résultats que l'on ne peut avoir aujourd'hui avec le gaz de houille que très difficilement, sans le concours d'appareils à récupération, appareils délicats, coûteux et d'un entretien difficile.

Les brûleurs employés dans ces essais et qui sont souvent utilisés à l'éclairage par le gaz acétylène, peuvent être groupés en cinq classes :

- 1° Les becs à jets (type Manchester) ;
- 2° Les becs à fentes ;
- 3° Les becs à flammes conjuguées (principe Manchester, type Gay-Lussac) ;
- 4° Les becs cylindriques à double courant d'air ;
- 5° Becs opérant un mélange préalable d'air et d'acétylène dans le bec lui-même.

La première catégorie est la plus nombreuse, beaucoup étaient déjà employés pour la combustion des gaz riches en carbone, leur application à l'éclairage par l'acétylène paraissait tout indiquée.

La combustion de l'acétylène ne semblait donc devoir présenter des difficultés, ni demander des études spéciales pour arriver à un brûleur convenable.

L'expérience a prouvé qu'il n'en était pas ainsi ; ces becs qui

sont constitués par une tête en stéatite montée sur une gaine métallique, se recouvrent assez rapidement d'une couche noire qui, comme nous le verrons plus loin, pénètre dans les pores même de la matière (stéatite).

Cette petite couche de carbone, amorce une réaction qui va se propageant et donne dans la flamme un filament de charbon ayant l'aspect physique du charbon de cornue.

Ce charbon a, en effet, la même origine, il se forme aux dépens du gaz acétylène qui arrive dans la flamme pour être soumis à la combustion; il y a là une très jolie réaction qui est décrite tout au long dans les beaux travaux de M. Berthelot. Cette production du filament de carbone au sein même d'une flamme réductrice, n'est que la reproduction de l'expérience du maître, qui nous enseigne que le gaz acétylène en présence du charbon éteint sous le mercure, se réduit sous l'action de la chaleur en ses éléments.

Dans ce même travail, M. Berthelot nous fait très justement remarquer que la décomposition de l'acétylène au rouge est déterminée par la présence d'un dépôt de charbon dans les tubes.

« Pour expliquer cette première formation de charbon, on peut admettre que la décomposition de l'acétylène au rouge vif, commence à s'opérer suivant le même mécanisme qu'au rouge naissant, c'est-à-dire par une condensation polymérique successive, suivie de la résolution des derniers polymères en éléments » (*Annales de Ph. et Ch.*, 4^e série, 1866). — La production du filament de charbon dans les flammes d'acétylène est entièrement décrite dans ces expériences.

Les becs qui sont construits comme nous l'avons dit, en métal et stéatite, constituent de véritables tubes à analyses des gaz, le débit étant très faible par rapport à la quantité de gaz accumulée dans la tête de ces becs. Grâce à ce dispositif, la première phase de l'opération s'effectue; il y a formation de polymères, ces polymères imprègnent ensuite la stéatite et arrivent par capillarité en contact avec la flamme, ils sont alors décomposés en carbone dans la flamme même de de l'acétylène et, se trouvant en présence de ce gaz, décomposent ce dernier en ses constituants.

Ces différents faits ont pu être vérifiés par les expériences suivantes :

De petits brûleurs ont été confectionnés avec des tubes en verre avec tête en platine.

La production des polymères pouvait de cette façon s'observer très nettement. Ils sont la cause de ces dépôts charbonneux qui jusqu'ici semblaient irrationnels.

Les becs qui semblent éviter ces polymérisations et qui, par conséquent, ne donnent pas de filaments de carbone, sont les becs à flammes conjuguées. Ils possèdent, en effet, l'avantage de suspendre la flamme des jets, ce qui permet à l'air environnant de brûler les amorces de carbone qui peuvent se produire. Mais la vitesse avec laquelle on fait sortir le gaz dans ces becs, pour obtenir un bon fonctionnement, favorise souvent la production d'un petit dépôt de carbone qui, dans ce cas, ne se présente plus sous forme de filament, mais sous forme de tube. La construction de ces becs est difficile.

Les becs cylindriques spéciaux pour l'acétylène pur n'existent pas, toujours pour la même raison. Ceux qui se trouvent couramment dans le commerce, peuvent brûler certains mélanges où l'acétylène entre à titre de gaz enrichissant.

Quant aux becs opérant le mélange d'air préalable, ceux fonctionnant bien jusqu'ici ont le grand défaut de nécessiter une pression de 15 à 35 cc. d'eau, pression nécessaire pour l'entraînement de l'air, d'où possibilité de fuite dans les canalisations.

Mélange d'acétylène et de gaz divers.

Dans le but d'assurer la combustion du carbone de l'acétylène, obstacle à sa combustion parfaite dans la plupart des becs, nous avons essayé de multiplier autant que possible les points de contact avec l'oxygène de l'air. En vue d'augmenter ces points de contact, nous avons imaginé de diluer l'acétylène dans un gaz inerte ou dans des mélanges de gaz inertes, puis de les brûler dans les becs et appareils d'éclairage ordinaires. Ces mélanges peuvent aussi être faits avec divers gaz combustibles. Au cours de ces essais, nous avons remarqué que la dilution avec les gaz non combustibles donnait des flammes d'une couleur plus belle que celles fournies par les gaz combustibles.

Les divers mélanges que nous avons préconisés et qui ont été employés dans ces essais sont :

- 1° Acétylène et azote ;
- 2° — et acide carbonique ;
- 3° — et hydrogène ;
- 4° — et gaz d'éclairage ;
- 5° — , azote et oxygène ;
- 6° — , azote et acide carbonique ;
- 7° — , azote, acide carbonique et oxygène ;
- 8° — et oxyde de carbone.

Il ressort d'une manière générale, des essais faits sur ces divers mélanges, que la présence de l'oxygène est nécessaire à la bonne combustion des mélanges formés d'acétylène et de gaz incombustibles.

Les gaz combustibles contenant de notables quantités d'hydrogène et, par suite, ayant une densité bien inférieure à celle de l'acétylène, donnent, sous une pression égale, un débit supérieur à ceux observés sur les premiers mélanges, dont la densité est voisine de l'air.

Les tableaux qui suivent résument l'étude des divers mélanges. Le premier donne des essais d'acétylène pur qui pourront nous servir de points de comparaison.

Acétylène pur.

	Meilleur rendement obtenu pour carcel.	Consommation horaire.		
	lit	lit		
1° Bees <i>Manchester</i> :				
Bec Himbert	7,7	30,7		
Bec Lewes.....	7,1	58,8		
Bec des chemins de fer de Vincennes . .	7,6	49,0		
Bec n° 1 du commerce	6,6	48,0		
Bees spéciaux	Têtes plates.	N° 1.....	9,1	15,3
		N° 0.....	14,0	10,2
		N° 1/2.....	9,5	19,0
		N° 1 1/2.....	9,0	17,7
		N° 3.....	7,0	22,2
	Têtes rondes	N° 2 1/2.....	7,6	24,2
		N° 2.....	7,7	25,1
		N° 1 1/2.....	8,9	11,5
		N° 1.....	10,5	10,2
		S/N°.....	12,7	5,2
	Bray.....	N° 3.....	14,3	9,3
		N° 4.....	8,8	17,7
Bray 0000	7,5	38,4		
2° Bees <i>Papillons</i> :				
1/10 de millim.....	11,0	18,9		
Chemin de fer P.-L.-M. (présenté par M. Dumartin).....	10,3	42,4		
N° 2 spécial (Hoffman-Nuremberg)	7,4	33,5		
3° Bees à <i>Flammes conjuguées</i> :				
1 ^{er} modèle.....	8,7	15,7		
2° —	8,1	23,8		
3° —	7,9	25,5		
4° —	7,6	22,3		

	Meilleur rendement obtenu pour carcel. lit	Consommation horaire. lit
4° Becs <i>Cylindriques</i> :		
Présenté par M. Bonnet.....	22,0	22,0
5° Becs à <i>Mélanges d'air</i> :		
Présenté par M. Prévost.....	12,6	18,7
Présenté par M. Holliday.....	8,3	37,0

Mélanges d'azote et d'acétylène.

1° 90 0/0 d'azote ; 10 0/0 C^2H^2 . Ce mélange est à peine combustible ; il brûle avec une flamme bleue d'aspect tout particulier rappelant les couleurs de la plume de paon.

2° 85 0/0 d'azote ; 15 0/0 C^2H^2 . Combustible, mais non éclairant (même observation que pour le précédent).

3° 80 0/0 d'azote ; 20 0/0 C^2H^2 . Flamme pâle peu éclairante, entourée d'une large auréole.

4° 75 0/0 d'azote ; 25 0/0 C^2H^2 . Peut être utilisé dans les becs à large fente et dans les becs cylindriques (mauvais rendement lumineux), s'améliorant quand l'azote contient de faibles quantités d'oxygène.

5° 70 0/0 d'azote ; 30 0/0 C^2H^2 . Meilleur que le précédent (même observation sur la pureté de l'azote).

6° 65 0/0 d'azote ; 35 0/0 C^2H^2 . Mêmes remarques. Ces trois derniers mélanges ont été essayés au moyen du bec papillon 6/10 de millim. de la ville de Paris, du bec Bengel étalon et du bec Bray n° 8.

7° 60 0/0 d'azote ; 40 0/0 C^2H^2 . Ce mélange peut convenir à l'éclairage ; il donne des résultats sensiblement inférieurs de ceux du mélange suivant.

En général, à partir de 50 0/0 d'acétylène jusqu'à 80 0/0, la carcel est obtenue pour une dépense de 8 à 9,5 d'acétylène. Ces intensités varient suivant le débit des becs.

Mélanges d'acide carbonique et d'acétylène.

L'acide carbonique, mélangé à hautes doses avec l'acétylène, donne de mauvais résultats ; en faible quantité, il paraît avoir moins d'influence. Exemple : un mélange C^2H^2 et CO^2 à 50 0/0, brûlé dans un bec Bray n° 4 ayant une consommation horaire de 84,5, sous une pression de 20 mm., donne une intensité en carcel de 1,79, soit 23,6 par carcel heure ; d'autre part, un mélange de 80 0/0 C^2H^2 et 20 0/0 CO^2 donne la carcel pour 9 lit. en moyenne.

Un bec Bray 000, sous une pression de 10 mm., donne une consommation horaire de 21 lit. et fournit la carcel pour 9^h,7. Ce même bec donne avec l'azote et sous la même pression la carcel pour 8^h,8.

Il est bon de faire remarquer que ces mélanges pourraient être employés pour le chargement des cylindres des wagons, l'acide carbonique et l'azote dans ces proportions diminuant considérablement la propagation en cas d'une cause subite de décomposition spontanée de l'acétylène sous une pression peu élevée.

Mélanges d'hydrogène et d'acétylène.

Ces mélanges ont donné des résultats relativement bons, mais la faible densité du mélange augmente la consommation des becs à pression égale sur les chiffres du mélange précédent.

En moyenne la carcel est obtenue pour 8 litres; mais avec des becs d'assez fort débit, à partir d'une consommation horaire de 80 litres environ.

Mélanges de gaz d'éclairage et d'acétylène.

Ces mélanges peuvent être envisagés de deux façons, soit que le gaz d'éclairage serve comme diluant, comme dans le cas de l'Az et de l'acide carbonique; il est alors préférable d'employer un de ces derniers; soit, au contraire, que l'acétylène n'entre que dans de faibles proportions et n'agisse que comme agent enrichissant.

Si on dépasse les proportions de 30 0/0 d'acétylène dans le volume total, le pouvoir éclairant propre du gaz d'éclairage peut être considéré comme nul. Au-dessus de ce chiffre, le gaz d'éclairage intervient dans les résultats dans une proportion d'autant plus grande que le mélange est plus pauvre en acétylène. 50 0/0 de C^2H^2 et 50 0/0 de gaz d'éclairage donnent la carcel pour 8 lit. environ. Les résultats obtenus avec ces mélanges peuvent être comparés à ceux obtenus avec les mélanges d'hydrogène.

Les mélanges au-dessous de 30 0/0 d'acétylène fournissent la carcel pour 6 à 7 lit. C'est ainsi, par exemple, qu'un mélange de 90 0/0 de gaz et 10 0/0 C^2H^2 , brûlant dans un bec Bengel étalon, donne, pour une consommation horaire de 64 lit., une intensité de 1 carcel en acétylène pour 6,4 à l'heure.

Des mélanges plus riches en acétylène ne peuvent brûler dans ce type de bec.

Mélanges d'azote, d'oxygène et d'acétylène.

Les expériences faites au moyen d'azote pur, ayant donné des résultats notablement inférieurs à ceux obtenus au moyen d'azote renfermant encore un peu d'air, nous avons été conduits, afin de connaître la cause de ces différences, à mélanger l'azote pur à des quantités d'air déterminées.

Afin de vérifier si la diminution du pouvoir éclairant n'était pas due à l'absence d'oxygène, nous avons fait deux mélanges contenant 5 et 10 0/0 d'oxygène.

Nous ferons remarquer que le second de ces mélanges est explosif et qu'il doit, par conséquent, être absolument pros crit.

Un mélange de 25 0/0 d'azote, 25 0/0 d'air et 50 0/0 de C^2H^2 , soit 45 0/0 d'azote, 5 0/0 d'oxygène et 50 0/0 de C^2H^2 , donne la carcel pour environ 7^l,75 pour une consommation de 85 à 100 lit.

Les mélanges de 50 0/0 d'air et de 50 0/0 de C^2H^2 , soit 40 0/0 d'azote, 10 0/0 d'O et 50 0/0 de C^2H^2 , donnent en moyenne la carcel pour 6^l,75 à 7 lit. pour une consommation horaire de 100 à 110 lit.

Mélanges d'acide carbonique, d'azote et d'acétylène.

Afin de vérifier si les gaz provenant des foyers pouvaient être utilisés à la dilution de l'acétylène, nous avons fait des mélanges de gaz contenant 20 0/0 d'acide carbonique pour 80 0/0 d'azote et 10 0/0 d'acide carbonique et 90 0/0 d'azote.

Les essais ont porté sur des mélanges faits par moitié de gaz incombustible et de gaz acétylène.

1° Azote, 40 0/0 ; acide carbonique, 10 0/0 ; C^2H^2 , 50 0/0. La moyenne est de 10^l,5 par carcel pour des débits horaires de 100 à 120 lit.

2° Azote, 45 0/0 ; CO^2 , 5 0/0 ; C^2H^2 , 50 0/0. Les résultats sont sensiblement les mêmes qu'avec le mélange précédent.

Si on rapproche ces résultats de ceux obtenus avec l'azote pur, on constate un désavantage qui peut être proportionné à la quantité d'acide carbonique existant dans le mélange ; il conviendrait donc, dans le cas des produits de la combustion, comme gaz diluant, d'éliminer autant que possible l'acide carbonique.

Mélanges d'azote, d'acide carbonique, d'oxygène et d'acétylène.

L'addition d'oxygène améliorant les résultats d'azote et d'acétylène, nous devons rechercher si ce résultat se produirait dans le

cas où le mélange contiendrait de l'acide carbonique, c'est-à-dire dans le cas de l'essai précédent.

Il a été fait trois mélanges différents, les deux premiers semblables aux deux mélanges précédents, en remplaçant 10 0/0 de l'azote par une quantité égale d'air, le dernier en mélangeant 25 d'acide carbonique, 25 d'air et 50 d'acétylène.

1° Le premier mélange contient : Az 30 0/0, air 10 0/0, CO^2 10 0/0, C^2H^2 50 0/0, soit : Az = 38, O = 2, CO^2 = 10 et C^2H^2 = 50. La moyenne est de 10 lit. par carcel pour un débit de 100 à 110 lit.

2° Az 35 0/0, air 10 0/0, CO^2 15 0/0, C^2H^2 50 0/0, soit : Az = 43, O = 2, CO^2 = 15, C^2H^2 = 50, donne une moyenne de 9,4 pour une consommation horaire de 100 à 110 lit.

3° Acide carbonique 25, Air 25, C^2H^2 50 ; soit : Az = 20, O = 5, CO^2 = 25, C^2H^2 = 50, donne en moyenne la carcel pour 10,5 pour une dépense horaire de 100 à 110 lit.

L'addition d'O produit donc les mêmes résultats que dans les mélanges précédents.

Résumé. — On voit que le rendement lumineux de l'acétylène pur oscille entre 7 et 8 lit. par carcel pour les becs spéciaux ou employés pour la combustion du gaz d'huile. Le rendement diminue pour les becs de très faibles débits ; l'acétylène se comporte donc comme tous les agents éclairants ; l'unité, l'intensité croissent proportionnellement au débit.

Les mélanges donnent les mêmes rendements que l'acétylène pur, à condition que les mélanges contiennent au moins 50 0/0 d'acétylène.

Pour une même intensité, la consommation des becs diminue à mesure que le mélange devient plus riche en acétylène.

Les mélanges contenant une forte proportion d'acide carbonique sont désavantageux ; les mélanges d'azote pur et d'acétylène donnent un rendement moins bon qu'avec l'acétylène pur, suivant les becs employés.

On peut évaluer ce rendement à 10 0/0 en moins environ de celui de l'acétylène.

L'addition d'oxygène en très faible proportion à ces deux mélanges en améliore considérablement les résultats.

Enfin les mélanges de gaz contenant de très fortes quantités d'hydrogène donnent de bons résultats avec des proportions relativement faibles d'acétylène.

En résumé, l'on voit que l'on pourrait utiliser soit les mélanges de gaz acétylène avec du gaz à l'eau d'un prix très modeste, soit

les mélanges d'azote et d'acétylène tenant une très faible quantité d'oxygène (d'air).

Le premier présente le grave inconvénient de contenir une assez grande quantité d'oxyde de carbone ; quant au second, on ne peut lui attribuer des propriétés explosibles, les quantités d'oxygène introduites étant au-dessous de celles exigées par la théorie.

N° 131. — Nouveaux modes de transformation des paranitro-diaminotriphénylméthanés en fuchsines ou en bases des fuchsines correspondantes ; par M. Maurice PRUD'HOMME.

Les paranitrodiaminotriphénylméthanés sont traités par la soude caustique faible, en présence d'alcool étendu, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et chauffés au bain-marie pendant une heure environ. Par exemple : 1 gr. p.-nitrodiaminotriphénylméthane, 10 gr. soude caustique à 38°, 80 gr. eau, 160 gr. alcool à 95°.

Le produit de la réaction est isolé à l'état brut par distillation de l'alcool et addition d'eau salée. Il peut être transformé, au moyen des agents réducteurs, en parafuchsine ou en base correspondante, suivant qu'on opère en milieu acide ou alcalin (1).

1^{re} MÉTHODE. En milieu acide et à chaud. — Le corps est dissous dans l'acide acétique étendu. La solution, colorée en rouge violacé, est chauffée à l'ébullition et additionnée par petites portions de quantités convenables de Na_2S , SnCl_2 , ou même de Zn en poudre. On suit la marche de la réaction par la nuance des taches faites sur du papier filtre, ou au moyen de mouchets de soie qu'on plonge quelques instants dans le bain de teinture. La nuance passe du violet sale au rouge caractéristique de la parafuchsine pure.

Avec le p.-nitrotétraméthyldiaminotriphénylméthane, la couleur passe du vert au violet.

On peut aussi opérer en présence d'un acide minéral, mais pris sans excès.

2^e MÉTHODE. En milieu acide et à froid. — On dissout le corps dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu et ajoute de la poudre de zinc. Après un contact de quelques minutes, on filtre la liqueur incolore et on la porte à l'ébullition, ce qui détermine l'apparition de la fuchsine. Il s'est formé la p.-hydroxylamine du

(1) Le milieu (soude et alcool) dans lequel se passe la réaction étant légèrement réducteur, si l'on chauffe quinze à vingt heures au lieu d'une heure, il se forme directement une certaine quantité de base de fuchsine.

diaminotriphénylméthane, qui se caractérise facilement par ses propriétés réductrices et se transpose à l'ébullition en triaminotriphénylcarbinol (1).

Si l'on remplace l'acide minéral par l'acide acétique, il ne faut pas attendre pour filtrer la décoloration de la liqueur, mais saisir le moment où elle a atteint son plus haut degré de coloration. Avec le dérivé tétraméthylé, par exemple, on jettera sur filtre quand de verte la liqueur sera devenue franchement violette. La réduction se passe comme dans la 1^{re} méthode, sans formation d'hydroxylamine.

3^e MÉTHODE. *En milieu alcalin.* — Au produit brut de l'action de la soude et de l'alcool étendus sur la leucobase paranitrée, on ajoute du glucose, du sulfure de sodium ou de la poudre de zinc, et l'on chauffe au bain-marie, avec réfrigérant ascendant, un temps variable avec la nature du réducteur. On filtre bouillant pour éliminer le zinc. Dans le cas du sulfure de sodium, on ajoute de l'acétate de plomb et de l'acide acétique.

4^e MÉTHODE. *Sulfure de sodium.* — Quand on opère avec le sulfure de sodium, les deux opérations consécutives, action de la soude et action du sulfure, peuvent se réunir en une seule.

On peut même supprimer la soude et n'employer que le sulfure de sodium seul, qui doit s'hydrolyser et agir comme un mélange de NaOH et H₂S : 1 gr. leucobase p.-nitrée, 8 gr. Na₂S cristallisé, 80 gr. eau, 160 gr. alcool ; chauffer 12 heures environ.

Cette dernière méthode est de toutes la plus avantageuse, comme rendement en qualité et en quantité. Néanmoins, il ne semble pas qu'on arrive à dépasser 60 0/0 de la théorie, résultat qu'il faudrait attribuer à une réduction partielle de la base en leucobase.

Constitution des fuchsines et de leurs bases. — Le produit brut de l'action de la soude et de l'alcool étendus sur le p.-nitrodiaminotriphénylméthane, dissous dans les acides minéraux pris sans excès ou dans l'acide acétique, teint bien le coton mordancé au tannin et à l'émétique en violet bleu : par l'action de la chaleur, la dissolution se modifie et finit par teindre en un bleu grisâtre. La laine et surtout la soie se teignent parallèlement en tons plus ou moins violacés.

Avec les dérivés tétraméthylé et tétraéthylé, on obtient un vert qui, après quelques variations de nuance, donne sur coton et sur soie un beau vert jaune.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 189^e, t. 13, p. 913.

Les corps obtenus se comportent donc comme des couleurs basiques du groupe des fuchsines, c'est-à-dire que la leucobase par-nitrée s'est changée en *carbinol* ou en *base*, par suite de la migration d'un O du groupe AzO^2 .

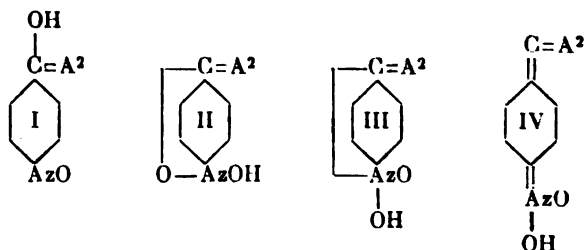
Cette migration a déjà été observée par M. Sandmeyer, en opérant dans les mêmes conditions sur le p.-nitrotoluène. Le groupe CH^3 est oxydé et deux restes CH s'unissent pour donner un dérivé du stilbène.

D'autre part, la formation de l'hydroxylamine du diaminotriphénylméthane, dans la réduction à froid par la poudre de zinc et un acide minéral (2^e méthode), montre la survivance d'un groupe AzO ou $AzOH$.

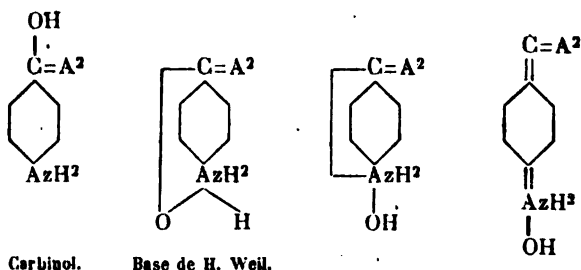
Enfin, la transformation en fuchsine, par réduction au moyen du zinc et de l'acide acétique, dénote à la fois l'état de carbinol et celui de corps renfermant un groupe azoxy réductible.

On verra plus loin que le dosage de l'azote confirme cette constitution.

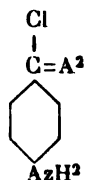
On peut donc conclure avec certitude qu'un des atomes d'oxygène du groupe AzO^2 s'est détaché complètement ou a changé son mode de liaison avec le reste AzO qui subsiste dans la molécule, et l'on aura à choisir entre les formules suivantes : ($A=C^6H^4.AzR^2$)



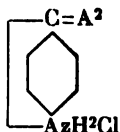
qui, par réduction, donneront pour les bases des fuchsines triaminées :



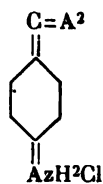
et pour les fuchsines :



Rosenstiehl.



Fischer.



Nietzki.

Tous les savants qui se sont occupés des bases des fuchsines sont d'accord pour leur dénier la constitution d'oxyammoniums. Nous éliminerons donc les formes III et IV.

Reste à choisir entre la formule I d'un p.-nitrosocarbinol et la formule II d'un composé analogue à une quinone-oxime.

En réalité, dans l'action de la soude et de l'alcool étendus sur les p.-nitrodiaminotriphénylméthanés, ces deux corps se forment à la fois, et ils sont très faciles à séparer, à l'état cristallisé, au cas particulier du p.-nitrotétraméthyldiaminotriphénylméthane.

On chauffe au bain-marie, avec réfrigérant ascendant : 1 gr. leucobase tétraméthylée, 10 gr. soude à 38°, 80 gr. eau, 160 gr. alcool pendant 1 h. 1/2 environ, ou le temps nécessaire à la dissolution totale de la leucobase.

On filtre bouillant et laisse au repos 24 heures. La liqueur s'est remplie de *cristaux rouges* qu'on jette sur un filtre, où on les lave à l'eau distillée pour éliminer la soude. On obtient ainsi une poudre rouge qui a l'aspect du minium.

Quant au liquide alcoolique, isolé des cristaux rouges, au bout de quelques jours il laisse déposer de petits *cristaux jaunes* qu'on sépare par filtration de l'eau-mère. Celle-ci, étendue d'eau et additionnée de sel marin, livre, sous forme de poudre jaune, ce qui n'a pas cristallisé.

Le corps rouge brunit à 85° et est complètement fondu, avec décomposition partielle, entre 100 et 105°. Les cristaux jaunes fondent à 142-143°. Soumis à l'action des agents réducteurs, en liqueur acide ou alcaline, les deux corps donnent finalement naissance au violet de fuchsine tétraméthylée.

Ils réagissent l'un et l'autre sur les phénols et sur les amines aromatiques, en donnant les mêmes matières colorantes.

Le dosage de l'azote, effectué pour le corps rouge, a donné :

	Calculé pour
	C ⁶ H ⁴ -AzO ²
Az 0/0.....	H-C
	[C ⁶ H ⁴ Az(CH ³) ₄] ⁺
	11.20
	Trouvé.
	11.12

c'est-à-dire la teneur en azote du p.-nitrotétraméthyldiaminotriphénylméthane, corps dont on est parti.

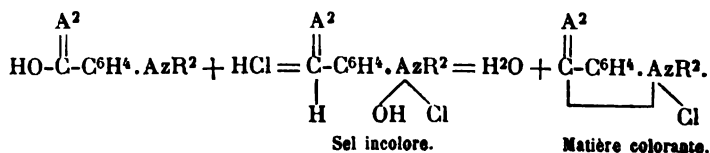
La seule différence notable qui se manifeste entre le corps rouge et le corps jaune réside dans la manière dont ils se comportent vis-à-vis des acides.

Le corps rouge se dissout dans les acides minéraux étendus ou l'acide acétique concentré, et la solution est immédiatement colorée en un bleu magnifique, surtout en présence d'alcool. Cette solution bleue teint la soie et le coton mordancé au tannin en un bleu grisâtre. Chauffée ou abandonnée à elle-même, elle se modifie lentement et donne, comme terme ultime, un beau vert jaune.

Le corps jaune se dissout dans les acides, mais la solution est presque incolore et demande à être chauffée pour se colorer en un vert jaune dont la nuance ne varie pas, l'intensité seule de la coloration augmentant jusqu'à un maximum avec la durée du chauffage. Ce vert est le même que le produit de transformation ultime du corps rouge (1). Le corps jaune me semble correspondre à la formule I et le corps rouge à la formule II, et je vais développer l'interprétation qui me semble la plus conforme aux faits.

Jusqu'à ces derniers temps, on admettait que les bases des fuchsines, obtenues en précipitant les solutions de celles-ci par la soude caustique, sont des carbinols. Récemment, M. Hugo Weil (2) a été amené, par une série d'expériences personnelles, à leur assigner la constitution que j'ai indiquée plus haut à son nom, et à laquelle j'ai été amené logiquement, en l'écrivant comme terme de réduction de la formule II.

Les partisans de la formule que MM. E. et O. Fischer ont adoptée pour les fuchsines admettent que les diaminotriphénylcarbinols traités par les acides étendus donnent d'abord un sel incolore, et que le sel coloré ne se forme qu'avec la liaison du carbone central à l'azote.

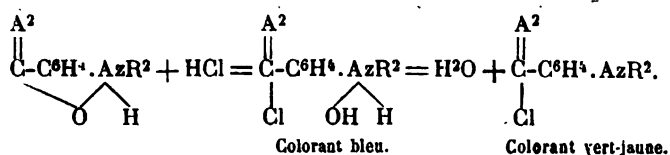


Mais, comme le corps rouge ne donne pas de sel incolore inter-

(1) D'après les observations de M. E. Noelling, sur l'influence qu'exerce le groupe AzO au point de vue de la nuance, c'est bien un vert qu'on doit obtenir.

(2) *Bull. Soc chim.*, 1895, t. 14, p. 1096.

médiaire, il faut forcément formuler autrement l'action de l'acide :



c'est-à-dire qu'on retombe sur la formule adoptée par M. Rosenstiehl pour les fuchsines.

Le reste acide se fixant immédiatement sur le carbone central, la coloration doit apparaître au même instant; mais on conçoit

qu'elle diffère avec les groupes $\begin{array}{c} \text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{AzR}^2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \quad \text{H} \end{array}$ et $\text{C}^6\text{H}^4 \cdot \text{AzR}^2$ et qu'on obtienne successivement un bleu et un vert.

La formation de H^2O est aussi plus compréhensible, OH et H étant fixés au même Az, que quand l'hydroxyle est fixé à l'azote et l'hydrogène au carbone central.

Quant au corps jaune (carbinol), si sa solution dans les acides étendus n'est pas colorée immédiatement, cela tient probablement à ce que l'hydroxyle du diaminotriphénylcarbinol est moins facilement attaqué que celui des triaminotriphénylcarbinols : on sait que le triphénylcarbinol n'est plus étherifiable.

En résumé :

1° J'ai montré pour un cas particulier l'existence de deux formes des bases des fuchsines. La réduction en solution alcaline doit très vraisemblablement, en changeant le groupe AzO en AzH², respecter ces deux formes, que l'on peut admettre pour les bases de toutes les fuchsines.

2° L'existence de ces deux formes n'est en contradiction ni avec les observations de M. Rosenstiehl (1) (action de l'iodure de méthyle à froid sur les carbinols), ni avec celles de M. H. Weil (2) (action de la p.-nitrobenzaldéhyde sur la rosaniline, etc.). Il est probable que le carbinol subit dans ces dernières expériences une transposition moléculaire.

3° Les faits relatés dans ce travail confirment la formule attribuée par M. Rosenstiehl aux fuchsines.

(Collège de France, laboratoire de M. Schützenberger.)

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 13, p. 555.

(2) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 14, p. 1098.

N° 132. — Sur l'essence de fenouil amer ; par M. E. TARDY.

L'année dernière, nous avons, M. Bouchardat et moi, publié une étude sur l'essence d'anis. Je me suis livré à des recherches analogues sur l'essence de fenouil amer.

Cette essence a déjà été l'objet de nombreux travaux. Cahours jadis et plus récemment Wallach l'ont étudiée. Ce dernier y a mentionné la présence d'un camphre liquide qu'il a baptisé fenchone, mais que j'appellerai fenone, préférant l'étymologie latine. J'ai étudié trois sortes commerciales d'essence de fenouil amer : l'essence de fenouil amer cultivé français ; l'essence de fenouil amer d'Algérie ; l'essence de fenouil amer étranger.

L'essence française provient du midi de la France. Elle a été distillée à Grasse spécialement pour être étudiée. Je suis parti de 5 kilogr. C'est un liquide mobile, de couleur ambrée, d'odeur térébenthinée, de saveur anisée. La densité à 0° a été trouvée égale à 1,007 ; la déviation polarimétrique $\alpha_{10} = +18^{\circ},20'$. La réfrigération par le chlorure de méthyle n'amène pas la solidification.

J'ai d'abord lavé l'essence avec une solution aqueuse de potasse, puis à l'eau distillée. Les eaux de lavage, traitées par l'acide chlorhydrique, m'ont fourni de l'acide anisique. L'essence ainsi lavée a été traitée par le bisulfite de soude, ce qui m'a fourni un abondant précipité. Le précipité bisulfiteux a été lavé à l'éther à plusieurs reprises, puis essoré et décomposé par la potasse. Le liquide huileux mis en liberté a été soumis à des distillations fractionnées. Il s'est divisé de la façon suivante :

Avant 243°.....	1,5 ^{gr}
De 243-246°.....	5
De 246-250°.....	35
De 250-255°.....	8,5
De 255-260°.....	12
De 260-265°.....	17
De 265-270°.....	5

A 270-280°, il distille un produit qui se prend en une masse butyreuse dans laquelle on remarque une multitude de cristaux pailletés.

Ces cristaux, presque insolubles dans l'éther, ont été séparés par ce véhicule du liquide qui les imprégnait. Je les ai fait recristalliser dans le chloroforme. J'ai ainsi obtenu des paillettes blanches très brillantes.

L'analyse élémentaire donne la composition suivante :

	1 ^{re} analyse.	2 ^e analyse.	Théorie pour $C^{12}H^{14}O^2$.
Carbone 0/0.....	76.96	76.27	77.22
Hydrogène 0/0	6.76	7.51	6.93
Oxygène 0/0	16.28	16.22	15.85

Ce corps ne se combine ni aux acides, ni aux alcalis. Il fond à 213°.

N'est-ce pas là le corps mentionné par de Viarda en 1892? [Action de la lumière sur l'anéthol (*Gazz. chim. ital.*, t. 21)]. Cependant, mes analyses ne le présentent pas comme polymère de l'anéthol, ainsi que de Viarda l'avance pour le corps qu'il a étudié. D'ailleurs, M. Grimaux a remarqué que la polymérisation de l'anéthol sous l'influence de l'acide chlorhydrique ne donne pas de produits cristallisés. J'ai chauffé de l'anéthol 52 heures à 250° et j'ai obtenu, comme M. Grimaux, un liquide visqueux distillant dans le vide entre 250 et 300°, et une substance solide, vitreuse, distillant dans le vide au-dessus de 300°.

Dans la distillation des aldéhydes de l'essence d'anis, nous avons également obtenu quelques paillettes fondant à 210°, mais en si petite quantité que nous ne les avons même pas mentionnées. Nous n'avons d'ailleurs pas pu faire d'analyse.

Celles que j'ai retirées de l'essence de fenouil sont trop peu abondantes pour en faire complètement l'étude. Il est à penser que c'est là une sorte de coumarine, qui se formerait par la réaction des aldéhydes et des acides anisique et acétique qui prennent naissance pendant les rectifications, mais ce n'est là qu'une supposition.

La portion qui distille à 246-250° offre la composition et les caractères de l'aldéhyde anisique.

La portion 260-265° a la composition suivante : C, 72.79; H, 7.16; O, 20. L'oxydation par le permanganate de potasse fournit de l'acide acétique et un acide cristallisé dont les propriétés sont celles de l'acide anisique. Point de fus. = 183°. Poids moléculaire = 152.9. Cette portion est donc identique à celle que nous avons mentionnée dans l'essence d'anis et que nous avons appelée acétone anisique.

Ce corps semble répondre à la formule $C^8H^6 \begin{smallmatrix} OCH^3 \\ CH^3-CO-CH^3 \end{smallmatrix}$.

Le résidu de la distillation de ces portions aldéhydiques est en partie soluble dans la potasse. Le traitement par un acide met en liberté de l'acide anisique.

Après le traitement bisulfite de l'essence, la portion huileuse qui ne s'était pas combinée a été séparée par la presse des cristaux

formés, puis soumise à la distillation fractionnée, sous la pression normale, jusqu'à 235°. J'ai fait vingt rectifications.

A chacune de ces distillations, les portions 182-205° étaient réfrigérées et essorées pour en extraire la fenone ; de même les portions 228-235° abandonnèrent l'anéthol.

Voici les poids respectifs des diverses portions et leurs déviations polarimétriques sous une épaisseur de 5 centimètres :

TEMPÉRA- TURE d'ébullition.	α_D après 16 distil- lations.	α_D après 20 distil- lations.	POIDS.	TEMPÉRA- TURE d'ébullition.	α_D après 16 distil- lations.	α_D après 20 distil- lations.	POIDS.
150-155°	+18° 44'	+18° 50'	25 ^{gr}	192-195°	27° 00'	23° 10'	21 ^{gr}
155-157	+19 10	+18 48	65	195-200	23 30	24 14	6
157-160	+18 18	+17 52	12	200-205	19 40	17 40	10
160-165	18 06	17 24	10	205-210	9 50	10 26	16
165-170	19 52	18 12	11	210-213	3 40	3 16	55
170-173	20 50	19 16	14	213-215	2 00	2 00	235
173-175	23 48	23 12	30	215-217	2 30	2 18	48
175-176	25 30	24 56	92	217-220	2 50	3 08	22
176-177	26 12	24 48	325	220-225	3 16	3 38	23
177-179	24 50	21 43	72	225-228	3 20	3 20	21
179-182	22 16	16 10	25	228-230	2 58	2 50	28
182-185	21 08	20 06	23	230-231	2 36	2 36	30
185-188	22 26	21 52	15	231-232	2 30	2 30	58
188-190	24 42	23 40	19	232-235	1 00	1 00	20
190-192	26 50	25 00	10				

A ces poids il faut ajouter : fenone 270 gr., retirée des portions 182-200°, et anéthol 205 gr., retiré des portions 230-235°.

La portion 155-157° présente les propriétés physiques du térébenthène. Sa composition centésimale est celle de ce corps.

Traitée par un courant de gaz chlorhydrique sec, elle donne des cristaux de monochlorhydrate dont la déviation polarimétrique est $\alpha_D = +31^{\circ} 20'$.

Portion 176-177°. — L'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

	1 ^{re} analyse.	2 ^e analyse.	Théorie pour C ¹⁰ H ¹⁴ .	Théorie pour C ¹⁰ H ¹⁶ .
Carbone	88.6	89.1	88.23	89.5
Hydrogène	11.2	11.1	11.7	11.5

La déviation polarimétrique $+24^{\circ} 48'$, sous 5 centimètres, est à peu près la moitié de celle du citrène.

J'ai traité 125 gr. de cette portion par un courant de gaz chlorhydrique sec. L'augmentation de poids après saturation a été de

35 gr., soit environ la moitié de ce qu'aurait absorbé du terpilène pur.

Le produit de l'action de l'acide chlorhydrique a été distillé sous pression réduite à 2 centimètres de mercure et s'est subdivisé en deux portions passant l'une à 85-90°, l'autre à 130-135°. Cette dernière cristallise en paillettes nacrées que j'ai pu identifier au dichlorhydrate de terpilène.

La première, rectifiée sous la pression atmosphérique, distille à 175°. Elle n'a pas de pouvoir rotatoire. C'est du cymène que j'ai pu convertir en acide sulfocyménique, puis en sulfocyménate de baryte bien cristallisé.

Il est probable que le carbure actif est du phellandrène; si je n'ai pas obtenu par la réaction de Cahours des cristaux de nitrite de phellandrène, je crois devoir attribuer ce fait à la présence gênante du cymène.

Les portions 180-200° m'ont donné par réfrigération à - 15°, puis à 0°, environ 270 gr. de produit que j'ai fait recristalliser à température moins basse.

J'ai pu ainsi séparer environ 40 gr. de cristaux essorés à + 5° et ne fondant plus qu'à 7°,5. Leur déviation, sous une épaisseur de 10 centimètres, est $\alpha_D = +60^{\circ},20'$.

La composition centésimale est : C, 78.1; H, 10.8; O, 11; théorie pour $C^{10}H^{10}O$: C, 78.9; H, 10.5; O, 10.5. C'est la fenone ou fenchone retirée par Landolph de l'essence d'anis et étudiée depuis par Wallach.

La portion 213-215° est constituée par un liquide mobile, à odeur d'anéthol, sans pouvoir rotatoire sensible. Celui qu'elle accuse est dû aux impuretés.

Sa composition centésimale est : C, 80.85; H, 9.06. C'est celle de l'estragol (paraméthoxyallylbenzène), isomère de l'anéthol.

L'oxydation de cette portion donne de l'acide anisique et l'action de la potasse alcoolique la transforme en anéthol cristallisable, ainsi que M. Grimaux l'a indiqué pour l'essence d'estragon. C'est donc de l'estragol.

Par ordre de distillation, nous trouvons ensuite l'anéthol, sur lequel je n'insiste pas.

Les portions distillant au-dessus de 235° ont été rectifiées sous pression réduite à 4 centimètres. J'ai obtenu des produits distillant à 170-190°, exempts de pouvoir rotatoire et composés en majeure partie d'aldéhydes, soit que ces corps aient échappé au premier traitement bisulfite, soit qu'ils se soient formés par oxydation au cours des rectifications.

Les résidus de distillation sont très abondants, résineux. Cela tient à ce que l'essence était de préparation déjà un peu ancienne, ce qui a dû amener la formation de produits de polymérisation.

Ces résidus renferment de l'acide anisique qu'ils abandonnent à la potasse en solution aqueuse.

En résumé, l'essence de fenouil amer cultivé français contient : un carbure monovalent (térébenthène ou pinène) dextrogyre ; un carbure inactif, le cymène ; un carbure bivalent (phellandrène) dextrogyre ; un camphre liquide, la fenone (fenchone de Wallach, camphre anisique de Landolph), dextrogyre ; de l'estragol (paraméthoxyallylbenzène) ; de l'anéthol, de l'aldéhyde anisique, de l'acétone anisique, de l'acide anisique et un corps cristallisé de formule $C^{13}H^{14}O^2$, dont je n'ai pu, faute de matière, déterminer la constitution.

Dans une note ultérieure, je communiquerai les résultats de l'analyse des essences de fenouil amer d'Algérie et de fenouil amer étranger. Ces essences ne diffèrent pas sensiblement de l'essence française au point de vue qualitatif, mais profondément au point de vue quantitatif. La comparaison sera intéressante.

N° 133. — Recherches sur les principes actifs de quelques aroïdées ; par MM. Alex. HÉBERT et F. HEIM (1).

Dans les études effectuées anciennement sur les végétaux de la famille des aroïdées, on ne signalait dans ces plantes que la présence d'eau, de gomme, d'un acide, de sucre non cristallisable, de fécule et de ligneux. Dans ces dernières années, on a signalé, chez diverses plantes de cette famille, la présence de saponine (Enz 1858, Spica 1885, Waage 1892), d'une base volatile indéterminée (Bird, Spica 1885), enfin d'une faible quantité d'acide cyanhydrique (Jorissen 1885, Greshoff 1890) (2). Nos recherches ont eu pour but de vérifier la présence de ces corps et de les caractériser d'une façon

(1) *Comptes rendus*, t. 124, p. 1368.

(2) Enz, Présence de la saponine dans l'*Arum maculatum* (*Wittstein's Vierteljahr*, t. 8, p. 27). — A. et T. HUSEMANN et HILGER, *Die Pflanzenstoffe*, t. I, p. 414 ; Berlin. — JONISSEN, Bildung von Cyanwasserstoffsäure [*Journ. Pharm. Anvers*, 1884, p. 362 ; *Arch. für Pharmacie* (3), t. 23, p. 513]. — SPICA, *Ann. di chim. med. farmac.*, 1885, p. 91. — SPICA et BISCARO, *Gazz. chim. ital.*, t. 15, p. 238. — THOMS, *Pharmac. Centralhalle f. Deutschl.* n° 49, p. 614. — WAAGE, Verbreitung der Saponinartigen Stoffe im Pflanzenreiche (*Pharm. Centralh.*, 1892, p. 657, 673, 696, 712). — GRESHOFF, Eerste Verlag van liet anderzoek, naar de Plantenstoffen van Nederl. Indie (*Ann. du Jard. botan. de Boitensorg* ; Leyde, 1890).

plus précise qu'on n'avait pu le faire avant nous ; notre examen a porté sur les *Arum maculatum* (L.) et *italicum* (MILL.), sur l'*Arisarum vulgare* (TARG. TOZZ.), sur l'*Amorphophallus Rivieri* (DURIEU) et sur le *Caladium bulbosum* (HORT).

ARUM MACULATUM ET ITALICUM. — L'analyse immédiate des divers organes de ces *Arum*, effectuée par la méthode de Dragendorff et Schlagdenhauffen, c'est-à-dire exécutée sur les extraits successifs à l'éther, à l'alcool, à l'eau, à la soude et à l'acide chlorhydrique étendus, nous a indiqué la présence d'une faible quantité de matières grasses et colorantes, d'alcaloïdes, de matières azotées, de tannins, de principes réducteurs et non réducteurs, de glucosides, enfin de cellulose, de substances ligneuses et de matières minérales. Les recherches ont été faites sur les rhizomes, feuilles, fruits des deux espèces d'*Arum*. Les seuls corps qui nous intéressaient au point de vue de leur activité étaient les glucosides et les alcaloïdes.

Saponine. — Nous avons suivi, en vue de l'extraction de ce principe, la marche suivante : les plantes, séchées et réduites en poudre, sont traitées par l'alcool bouillant à 90°. Après quelques minutes d'ébullition, on filtre ; par le refroidissement, la saponine se précipite en partie ; on filtre le liquide. Le précipité est filtré, desséché dans le vide. On réitère le traitement jusqu'à épuisement de la plante.

Les liquides alcooliques qui sont colorés en jaune contiennent encore une certaine quantité de saponine. Evaporés à siccité au bain-marie dans le vide, ils fournissent un extrait qui, traité par l'alcool bouillant, donne une nouvelle quantité de saponine.

La saponine obtenue est purifiée par des lavages à l'éther. Le dépôt blanc obtenu par refroidissement de la solution alcoolique, filtré et séché, donne une solution aqueuse qui reste trouble, même après filtration, et mousse abondamment. Après interversion par l'acide sulfurique étendu, la solution aqueuse réduit énergiquement la liqueur de Fehling et laisse un résidu insoluble qui correspond à la sapogénine.

La proportion la plus grande de saponine que nous avons pu extraire des *Arum* nous a été fournie par les tubercules, à la fin de la période de végétation (juin-juillet), et a atteint environ 1 0/00 de substance fraîche.

La saponine n'existe d'ailleurs pas en quantité constante dans les organes de végétation des *Arum* ; les tubercules peuvent même, au moment de la reprise de la végétation, être totalement privés de saponine ; les parties vertes, récemment épanouies, contiennent une certaine quantité de ce même corps. Il semble que la saponine

émigre au printemps des parties souterraines vers les parties aériennes en voie d'épanouissement.

L'extract alcoolique d'*Arum*, obtenu à chaud, c'est-à-dire après élimination de la base volatile dont il va être parlé ci-après, donne d'ailleurs chez les animaux des phénomènes d'intoxication qui sont bien rapprochés de ceux dus aux saponines toxiques (1). Enfin, par sa solubilité dans l'alcool, la saponine d'*Arum* paraît appartenir au groupe des saponines acides dont l'acide quillajique de *Quillaja saponaria* est le type.

Alcaloïde. — On s'est borné jusqu'ici à signaler chez les *Arum* la présence d'une base volatile, sans rien préciser de sa nature. Nous avons pu nous assurer, par les réactions générales, que cette base appartenait au groupe des alcaloïdes volatils, et nous avons cherché à en isoler une certaine quantité par la méthode classique. De la vapeur d'eau sous pression passe à travers une solution potassique contenant les organes à traiter et entraîne les alcaloïdes volatils ; le liquide condensé est recueilli, saturé par l'acide sulfurique étendu, concentré dans le vide ; on épuise la liqueur concentrée par l'éther après y avoir ajouté un excès de potasse ; l'évaporation de l'éther laisse la base comme résidu.

Les divers organes des *Arum* ne nous ont donné qu'un rendement extrêmement faible ; c'est ainsi que 100 kil. de plantes fraîches ne nous ont fourni que 5 gr. environ de cette base, ce qui ne correspond qu'à une proportion de 0,005 0/0.

Nous avons obtenu ainsi une base encore impure, sous forme d'un liquide brun, de saveur âcre, facilement altérable, très peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'alcool amylique, le chloroforme, l'éther de pétrole, et communiquant à ces solutions une odeur caractéristique d'urine de souris.

Cette base présente tous les caractères d'un alcaloïde liquide volatil ; sa réaction et celle de ses solutions aqueuses est alcaline ; récemment préparée, elle répand des fumées lorsqu'on en approche une baguette de verre trempée dans l'acide chlorhydrique. En dissolution dans l'éther de pétrole, et après évaporation sur un verre de montre imbibé d'acide chlorhydrique, elle donne un dépôt faiblement cristallin, déliquescent, répandant l'odeur de souris, facilement décomposable, soluble dans l'alcool.

La base liquide, dissoute dans l'acide sulfurique étendu, donne,

(1) Ces divers points de physiologie, ainsi que ceux que nous invoquerons par la suite, ont fait l'objet d'une étude spéciale de la part de M^u. J. Chauliaguet ; *Etude médicale sur les genres Arum et Actæ* (Thèse de la Faculté de médecine de Paris, 8 avril 1897. Levé).

en présence de l'iodure de potassium iodé, un abondant précipité brun, accusant ainsi sa nature alcaloïdique que confirme sa précipitation par les autres réactifs courants des alcaloïdes.

Les deux principales bases organiques liquides d'origine végétale actuellement connues sont la nicotine et la conicine ; l'odeur de souris est particulière à ce dernier corps ; les réactions suivantes confirment cette prévision : l'eau chlorée précipite à froid la solution aqueuse de la base des *Arum* ; cette solution, à peu près saturée à la température ordinaire, devient laiteuse sous l'influence de la chaleur et se clarifie par le refroidissement, montrant ainsi que la base est moins soluble dans l'eau à chaud qu'à froid ; enfin, cette solution aqueuse précipite une solution limpide d'albumine d'œuf. Ce phénomène de coagulation de l'albumine est particulièrement net au microscope.

Tous ces caractères correspondent à ceux de la conicine et différencient notre base de la nicotine ; nous avons d'ailleurs effectué comparativement les mêmes réactions avec de la conicine vraie ; les réactions de la base des *Arum* se sont montrées identiques, quoique moins nettes par suite des impuretés qu'elle contenait et dont nous n'avons pu la débarrasser complètement, étant donnée la faible quantité que nous avons pu isoler.

L'expérimentation physiologique avec l'alcaloïde d'*Arum* a confirmé cette analogie avec la conicine : la paralysie immédiate du membre injecté, l'anesthésie au point d'inoculation, le pouvoir curarisant, l'arrêt de la respiration tandis que le cœur continue à battre, les convulsions sont autant de traits communs aux intoxications par les deux substances ; les lésions constatées à l'autopsie des animaux sont également bien celles de l'intoxication par la conicine (1).

Ces essais physiologiques, sur lesquels nous n'insistons pas ici, nous ont montré cependant que l'alcaloïde d'*Arum* est moins actif que la conicine de ciguë. Ce fait s'expliquerait si l'on admet que notre alcaloïde, bien que très analogue à la conicine vraie, en diffère quelque peu par sa formule chimique ou n'est qu'un isomère ou un des homologues plus ou moins supérieurs de cette conicine ; l'action physiologique et la toxicité de ces derniers sont, en effet, de même nature, mais beaucoup plus faibles que celle de la conicine.

(1) Un seul alcaloïde, bien défini, a été jusqu'à ce jour extrait des Aroïdées : la calamine de Thoms, extrait de l'*Acorus calamus* et nettement cristallisé. Il n'existe aucune analogie entre cette base et celle des *Arum*.

Cet alcaloïde ne semble pas d'ailleurs avoir de point spécial de localisation chez les *Arum*; on le retrouve aussi bien dans les tubercules que dans les tiges, les feuilles, les fruits et les graines (1).

Acide cyanhydrique. — Certains auteurs ont indiqué la présence de ce corps dans les *Arum* et dans diverses plantes de cette famille, notamment dans les jeunes pousses d'*Arum* (Jorissen), dans le genre *Lasia* (Greshoff). En opérant la distillation des plantes avec de l'acide sulfurique étendu, nous n'avons pu caractériser aucune trace sensible d'acide cyanhydrique par la réaction du bleu de Prusse, qui permet d'en reconnaître la présence de quelques dixièmes de milligramme.

Les parties vertes (500 gr.), les tubercules (450 gr.), les fruits (180 gr.) d'*Arum italicum*, les parties vertes (300 gr.), les tubercules (320 gr.) et les fruits (100 gr.) d'*A. maculatum* n'ont pas décelé les caractères de l'acide cyanhydrique.

ARISARUM VULGARE, AMORPHOPHALLUS RIVIERI, CALADIUM BULBOSUM. — Nous avons recherché les principes actifs, signalés dans les *Arum*, dans les plantes ci-dessus appartenant à la même famille; la saponine a été caractérisée par sa solubilité dans l'alcool, sa propriété de faire mousser l'eau et de réduire la liqueur de Fehling après interversion; la base volatile a été reconnue à son odeur, au précipité qu'elle fournit avec l'iodure de potassium iodé, aux fumées qu'elle donne en présence d'acide chlorhydrique; enfin l'acide cyanhydrique a été recherché par la réaction du bleu de Prusse.

Toutes les plantes citées ont accusé dans leurs tubercules la présence de la saponine et de la même base volatile que les *Arum*; dans aucune on n'a pu mettre en évidence l'acide cyanhydrique.

Conclusions. — Nos essais nous permettent d'arriver, relativement aux principes actifs des *Arum* et de quelques autres aroïdées, aux conclusions suivantes :

1° Conformément à l'opinion de Enz, Spica et Waage, tous les organes de ces plantes sont plus ou moins riches en saponine. La proportion de ce corps, dans les divers organes, varie selon les différentes époques de la végétation; sa proportion maxima (tubercules au repos) ne dépasse guère 1 0/00 du poids de la plante fraîche.

(1) Nous n'avons pas à insister sur l'intérêt biologique qui s'attache à la constatation de l'existence d'une conicine dans un groupe végétal aussi éloigné de celui des Ombellifères que celui des Aroïdées. Rappelons seulement que de vraies conicines avaient été isolées d'une légumineuse (*Lupinus luteus*) par Stener et par Baumert, et qu'un alcaloïde analogue a été signalé, mais insuffisamment étudié chez le piment (*Capsicum*) par Dragendorff.

2° Le principe âcre, que personne n'était parvenu ni à caractériser, ni même à extraire, est un alcaloïde liquide, nettement caractérisé comme voisin, sinon identique, à la conicine ou aux bases homologues de celle-ci ; cet alcaloïde se retrouve dans tous les organes, et c'est dans les fruits que sa proportion semble être la plus forte ; elle est voisine de 0,005 0/0 de plante fraîche.

3° L'acide cyanhydrique est impossible à déceler, en quantité appréciable, dans les aroïdées par nous étudiées.

(Travail fait aux laboratoires des travaux pratiques de chimie et d'histoire naturelle de la Faculté de médecine de Paris.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur quelques propriétés du carmin d'indigo qui le rapprochent des ferments oxydants naturels ; Em. BOURQUELOT (*C. R. soc. de biol.* 1897, p. 453). — Si à une solution d'indigo additionnée d'un peu de carbonate de soude on ajoute du glucose et si on chauffe, il y a décoloration : l'indigo a cédé au glucose qui s'oxyde, une partie de son oxygène, se changeant lui-même en indigo blanc. Après refroidissement, l'indigo blanc fixe l'oxygène de l'air et se colore de nouveau. Une quantité donnée d'indigo peut donc permettre d'oxyder une grande quantité de glucose en transportant sur ce dernier, dans des conditions déterminées, l'oxygène atmosphérique. — Si on verse 50 cc. d'une solution aqueuse saturée d'H²S dans un flacon de 150 cc. et si on ajoute 1 cc. d'une solution de carmin d'indigo à 1 0/0, on constate une décoloration rapide avec dépôt de soufre : $H^2S + O = H^2O + S$. Si on agite le mélange, reprend sa coloration bleue par suite de la fixation d'une partie de l'oxygène de l'air du flacon sur l'indigo décoloré ; etc. — Le carmin d'indigo se comporte ainsi comme le font les ferments oxydants. L'analogie est plus grande encore : de même que de petites quantités d'acide sulfurique empêchent l'action du ferment oxydant des champignons sur la tyrosine ; de même 10 à 15 centigr. de cet acide empêchent la réaction de l'indigo sur H²S. ARTHUS.

De l'action du sérum d'anguille sur la coagulation du sang. Formation d'une substance anticoagulante par circulation artificielle de sérum d'anguille à travers le foie ; C. DELEZENNE (*C. R. soc. biol.*, 1897, p. 42). — Ajouté au sang de chien au moment

de sa sortie des vaisseaux, le sérum de sang d'anguille ne possède aucun pouvoir anticoagulant. Injecté dans les veines du chien à raison de 0^{cc},02 par kil. de poids du corps, ce sérum rend le sang non spontanément coagulable. Il se comporte ainsi, comme le font les protéoses. Le sang de chien ainsi rendu incoagulable possède la propriété de rendre incoagulable *in vitro* le sang naturel de chien ; il renferme donc une substance de nouvelle formation engendrée dans l'organisme par l'action du sérum d'anguille et douée du pouvoir anticoagulant. Si l'on pratique une circulation artificielle de sérum d'anguille dans un foie extrait du corps, on constate la genèse de la substance anticoagulante ; cette substance ne prend pas naissance chez l'animal auquel a été enlevé le foie. On peut conclure de ces faits que la substance anticoagulante dont il s'agit (sa nature n'est pas connue) prend naissance au contact du sérum d'anguille et du tissu hépatique vivant.

ARTHUS.

Sur la toxine typhoïde soluble ; CHANTEMESSE (*C. R. soc. de biol.* 1897, p. 56). — Si l'on cultive dans une macération de rate et de moelle osseuse additionnée d'une petite quantité de sang humain défibriné un bacille typhique retiré de la rate d'un malade et rendu très virulent par passages réitérés dans le corps des animaux, on obtient, en filtrant la culture sur porcelaine, un liquide extrêmement toxique ; le maximum de toxicité se manifeste du 5^e au 6^e jour de la culture. — La toxine contenue dans ce liquide s'altère rapidement à l'air et à la lumière : on doit conserver ses solutions en pipettes pleines et hermétiquement closes et dans l'obscurité. Elle s'altérerait plus rapidement à 0° qu'à 15°, supporterait sans inconvénient un chauffage d'une heure à 58° et serait atténuée mais non détruite à 100°. Acidifiée par l'acide tartrique, elle perd une partie de sa toxicité ; l'addition de soude fait reparaitre cette toxicité. La toxine typhoïde est très énergiquement retenue par le noir animal.

ARTHUS.

Action de la lumière sur l'oxydation des matières colorantes du sérum sanguin ; L. CAMUS (*C. R. soc. de biol.*, 1897, p. 230). — On sait que le sérum sanguin présente une coloration jaune ambrée plus ou moins foncée, suivant l'espèce animale. La coloration en est surtout intense chez le cheval. — La matière colorante du sérum présente des analogies avec la matière colorante de la bile. C'est ainsi que du sérum aseptique perd peu à peu sa coloration jaune naturelle pour prendre une teinte verdâtre et finalement se décolorer. Ces transformations nécessitent deux conditions : la

présence d'oxygène, l'action de la lumière. Il ne semble pas que dans ce phénomène intervienne quelque agent diastasique du groupe des oxydases, ainsi qu'il résulte d'expériences faites avec du sérum soumis à l'action de températures comprises entre 63° et 70°.

ARTHUS.

Un nouveau réactif des albumines urinaires ; BOURCEAU (de Tours); (*C. R. soc. de biol.*, 1897, p. 317).— L'urine peut contenir des albumines coagulables ou des propeptones et peptones. Les unes et les autres n'ont pas la même signification clinique; il est donc important d'avoir un réactif sûr permettant de mettre en évidence dans une urine la présence des albumines coagulables seules. L'acide oxyphénylsulfureux tenant en solution un tiers d'acide sulfosalicylique constitue un tel réactif. A froid, à la dose d'une goutte au plus par centimètre cube d'urine, il précipite sous forme d'un voile blanc opaque les albumines coagulables et les alcalialbumines. Il ne précipite ni propeptones, ni peptones, ni alcaloïdes, ni antipyrine, ni salicylates, ni urates, ni phosphates. Ce réactif constitue pour le clinicien le plus sûr moyen d'établir le diagnostic : albuminurie vraie.

ARTHUS.

Remarques sur les matières oxydantes que l'on peut rencontrer chez les êtres vivants ; Em. BOURQUELOT (*C. R. soc. de biol.*, 1897, p. 402).— Certaines matières désignées sous le nom de ferments oxydants possèdent la propriété de provoquer, en présence de l'air, l'oxydation de nombreuses substances, oxydation qui s'accompagne souvent d'un changement de teinte. Ainsi la teinture de gaïac se colore en bleu; la paraphénylène-diamine additionnée d' α -naphtol et de carbonate de soude se colore en violet; le guaiacol se colore en rouge grenat, etc. — Mais les ferments oxydants ne sont pas les seules substances capables de provoquer ces oxydations. Il convient de distinguer quatre groupes de substances oxydantes chez les êtres vivants. — 1° l'ozone : certains sucres végétaux possèdent la propriété de retenir l'ozone et peuvent, grâce à cette action, bleuir la teinture de gaïac; — 2° les ozonides, composés dans lesquels une partie au moins de l'oxygène serait comparable à l'ozone : telle est par exemple la quinone; — 3° les ferments oxydants proprement dits dont l'action est intimement liée à la présence d'oxygène libre; — 4° enfin des substances dont l'action oxydante se manifeste seulement en présence d'eau oxygénée : telle par exemple une macération de graines de maïs.

ARTHUS.

BIBLIOGRAPHIE.

La technique des rayons X ; par A. HÉBERT, préparateur à la Faculté de médecine (librairie Carré).

M. Hébert suppose un lecteur étranger à l'étude des rayons X et lui fournit, sur l'achat, l'entretien et l'emploi des appareils nécessaires à la radiographie, des détails précis, présentés dans ce style élégant qui explique le succès des œuvres de vulgarisation publiées par l'auteur.

Divisé en quatre parties, l'ouvrage traite d'abord du matériel indispensable aux expériences : piles, bobines, tubes de Crookes, etc. La deuxième partie, consacrée au manuel opératoire, renferme, en outre, un chapitre sur la fluoroscopie ; la troisième est une revue complète des applications variées, utiles ou seulement agréables, de la radiographie ; on y trouve, développées avec détails, les opérations utilisées par la chirurgie pour ses diagnostics, de même que les belles expériences de M. Bouchard, dans le domaine purement médical. La quatrième partie présente un résumé des théories admises relativement aux nouvelles radiations.

M. Hébert a réuni au chapitre des applications les photographies parues dans la *Revue générale des sciences*. C'est une heureuse idée qui ajoute encore à l'intérêt, au charme de ce petit ouvrage.

A. DESGREZ.

Deuxième supplément au Dictionnaire de chimie pure et appliquée de Ad. WURTZ, publié sous la direction de Ch. FRIEDEL, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences. — Hachette et C^e, éditeurs.

Sommaire du 31^e fascicule : *Fèces*. — *Fenène*. — *Fenol*. — *Fenonc*. — *Fer*. — *Fer-carbonyle*. — *Fer* (métallurgie).

Ce dernier article, dû à la plume autorisée de M. V. Deshayes, comprend environ 70 pages. C'est une revue complète des travaux considérables accomplis depuis quinze ans par l'industrie du fer et de l'acier. On y trouvera une étude des nouveaux procédés de garnissage des fours, des procédés Thomas et Martin, basique et neutre, des procédés de carburation directe. Un chapitre spécial est consacré à la classification des aciers, à l'étude de leurs propriétés et à leurs emplois, ainsi qu'à l'étude des aciers au chrome, au nickel, au cuivre, au bore. On y trouvera enfin l'exposé des récents travaux de M. Osmond sur la théorie cellulaire et l'analyse micrographique des aciers.

J. DUPONT.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 JUIN 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. TABARIÈS DE GRANDSAIGNES, membre de la Société géologique de France, 30, rue de Civry, à Paris ;

M. BRICEMORET, chef de laboratoire à la Faculté de médecine, 58, rue La-Fontaine, à Paris ;

M. GUINET, pharmacien, 87, rue du Temple, à Paris.

Est nommé membre non résident :

M. BONELLI (Louis-Georges), pharmacien à Turin (Italie).

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. CAILLOT (Théodore), interne en pharmacie à Berck-sur-Mer, présenté par MM. LÉGER et FOURNEAU.

M. CHIRIS (Georges), à Grasse (Alpes-Maritimes), présenté par MM. FRIEDEL et SCHEURER-KESTNER.

M. PONSOT expose quelques remarques relatives à la congélation du lait ; à son avis, il n'est pas prouvé que la cryoscopie puisse, seule, servir à prouver le mouillage et à en déterminer la valeur.

Il critique les conclusions de M. Winter relativement à l'équilibre osmotique dans l'organisme ; il montre que les expériences de cet observateur présentent un grand intérêt au point de vue physiologique.

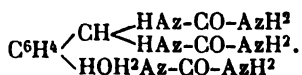
M. BÉCHAMP, à propos de la communication de M. Ponsot, fait observer que, pour la détermination du point de congélation des

liquides organiques, on paraît admettre en principe que ces liquides sont toujours de même composition et homogènes à la fois ; or, il est loin d'en être ainsi. Un tel liquide de même origine est rarement identique à lui-même et n'est jamais homogène, comme l'est une dissolution définie de principes immédiats. Même les liquides d'ascite, paraissant limpides, ne sont point homogènes, varient pour le même sujet d'une ponction à l'autre et contiennent comme éléments anatomiques constants les microzymas spécifiques qui sont les agents de leur coagulation spontanée et de la production de leur fibrine. En effet, il suffit d'une filtration soignée du liquide frais pour l'empêcher de se coaguler, surtout s'il a été préalablement créosoté à dose convenable. Il en est, à plus forte raison, de même du lait, qui contient d'autres microzymas spéciaux et les globules laiteux en abondance pour éléments anatomiques ; ces microzymas sont la cause de l'aigrissement et de la prétendue coagulation du lait. Mais, en outre, le lait varie extrêmement de composition d'un animal à l'autre, puisqu'il existe des laits qui ne donnent point de caséine, et dans le même animal d'un jour ou d'une traite à l'autre. D'ailleurs, les laits à caséine contiennent non pas la caséine et de l'albumine, mais des lactalbuminates et des caséinates neutres ou des bicaséinates, etc. Bref, indépendamment de la non-homogénéité, les variations dans la composition des liquides organiques suffisent pour expliquer les variations du point de congélation constatées par M. Ponsot ; de telle sorte que la cryoscopie est impuissante à affirmer la constance de la composition d'un liquide organique quelconque et très spécialement du lait.

M. DELÉPINE expose les résultats qu'il a obtenus en étudiant thermochimiquement l'aldéhyde formique : après avoir étudié l'action de la potasse sur les solutions concentrées ou diluées, ainsi que sur le corps dit paraformaldéhyde, il présente une interprétation de l'état moléculaire des solutions d'aldéhyde formique. Ses conclusions sont conformes à celles de Tollens et Grossmann.

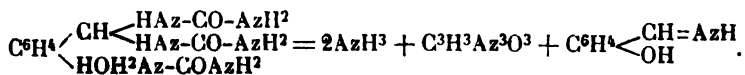
M. H. CAUSSE expose le résultat de ses recherches relatives à l'action de l'aldéhyde salicylique sur l'urée.

Lorsqu'on chauffe un mélange de ces deux substances à 110°, il y a combinaison avec élimination d'eau et formation de salicyl-triurée



Entre 120 et 125°, celle-ci se dédouble et donne de l'ammo-

niaque, de l'acide cyanurique et un composé particulier, qu'il désigne comme l'imine de l'aldéhyde salicylique



M. HÉBERT présente, au nom de M. Rabaut, les recherches effectuées sur les combinaisons du chlorure cuivreux avec les nitriles. L'auteur a préparé jusqu'ici ces composés avec l'acétonitrile, avec le benzonitrile, le cyanure de benzyle, les nitriles des ortho et para toluidines, de la xylydine et de la naphtylamine; les combinaisons ont lieu entre 1 molécule de Cu^2Cl^2 et 1, 2 ou 4 molécules de nitrile, suivant les séries. Les corps obtenus sont cristallisés, très oxydables à l'air, insolubles dans l'alcool et dans l'eau qui, à l'ébullition, régénère les nitriles primitifs, ce qui permet d'imaginer une méthode de purification des nitriles. L'auteur continue ses recherches dans le but de généraliser cette réaction.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 134. — Sur un procédé d'oxydation et de chloruration; par M. A. VILLIERS.

1. Lorsqu'un corps oxydable se trouve dans un milieu susceptible de fournir de l'oxygène, mais dans des conditions telles que l'oxydation ne commence pas encore ou ne se produise que très lentement, l'addition d'une trace d'un sel de manganèse, dans un grand nombre de cas, détermine ou accélère très notablement la réaction.

Ce fait peut être montré très nettement par l'expérience de cours suivante :

Si l'on chauffe, à volumes égaux, une solution saturée d'acide oxalique, de l'acide chlorhydrique à une dilution correspondant à 25 0/0 en volume, et de l'acide azotique également dilué, il ne se produit pas, même après un temps assez long, de dégagement gazeux. Si, au contraire, après avoir porté le mélange à l'ébullition, on ajoute une trace d'un sel quelconque de manganèse, par exemple quelques gouttes d'une solution de sulfate, la réaction se développe en quelques instants; même si l'on cesse de chauffer, il se produit de

l'acide carbonique et de l'azote, et ces deux gaz se dégagent régulièrement, surtout si l'on a introduit dans le ballon quelques fragments de charbons de cornue, de la surface desquels naissent les bulles gazeuses; ils sont à peu près purs si l'on se sert d'acides fortement dilués, et l'on pourrait même fonder sur cette réaction un procédé facile de préparation de l'azote, si le volume d'acide carbonique, mélangé à ce gaz n'était pas si considérable. Si l'on recommence à chauffer, on peut ainsi détruire en quelques minutes la totalité de l'acide oxalique, quelle qu'en soit la proportion, sans nouvelle addition de manganèse. Il suffit d'introduire de temps en temps de l'acide azotique, s'il n'y en a pas un excès dès le début, afin de remplacer celui qui a fourni son oxygène dans l'oxydation. Ce procédé de destruction de l'acide oxalique est d'une application très commode, dans certains cas d'analyse.

Si l'on fait usage d'acides plus concentrés, l'acide oxalique, dans l'expérience précédente, peut être légèrement attaqué à chaud, en l'absence du manganèse. Mais l'action de ce métal ne s'en manifeste pas moins par la rapidité du dégagement gazeux, après son introduction.

2. Cette action des sels de manganèse peut être expliquée par la production des sels facilement décomposables, tels que ceux dont on admet généralement la formation dans la préparation du chlore (perchlorure de manganèse, d'après Nicklès et d'après Fischer; chlorhydrate perchloré de manganèse, d'après Berthelot). Dans cette préparation, ces sels après avoir, par leur décomposition, donné naissance au chlore, sont transformés en chlorure de manganèse, qui ne joue plus aucun rôle actif. Dans la réaction précédente, au contraire, leur formation et leur décomposition successive permet d'obtenir, à l'aide d'une quantité extrêmement faible, une action indéfinie, comparable à celle d'un ferment. A ce point de vue, la coexistence du manganèse et des ferments oxydants, signalée récemment, paraît constituer un fait d'un très grand intérêt. Les recherches de M. Bertrand démontreront peut-être que le manganèse, dont la dissémination est si grande, joue un rôle beaucoup plus important qu'on ne le soupçonnait dans la physiologie des végétaux et même des animaux, que sa présence est une condition nécessaire pour l'oxydation des hydrates de carbone et des corps azotés, et que les essais faits, en thérapeutique, des préparations de manganèse comme succédanées des préparations de fer, devraient être repris d'une manière plus approfondie et à un autre point de vue dans le traitement des maladies provenant d'oxydations incomplètes, telles que le diabète sucré et l'arthrite

La présence de traces de manganèse, en effet, et cela en l'absence de tout ferment organisé et de toute matière organique étrangère, peut non seulement déterminer des oxydations dans des milieux contenant des réactifs oxydants spéciaux, mais encore, dans un certain nombre de cas, faciliter l'absorption directe de l'oxygène de l'air.

4. De même que l'acide oxalique, les composés organiques de la série grasse, sont oxydés dans les conditions de l'expérience citée plus haut, et l'on peut reproduire cette dernière, par exemple, presque aussi nettement avec le glucose et le sucre de canne. Suivant la nature des corps à oxyder, on fera usage d'acides plus ou moins concentrés.

4. Avec les corps de la série aromatique, même lorsqu'ils renferment des groupes de la série grasse, il paraît se former, en général, non plus des produits d'oxydation, mais des produits de substitution ou d'addition, et l'on obtient des composés chlorés. Si, par exemple, à un mélange d'acide chlorhydrique, d'acide azotique et d'eau sans action sur la benzine et le toluène, on ajoute une petite quantité d'un sel de manganèse, on ne tarde pas à constater que cette addition permet au mélange de réagir sur ces carbures. Même à froid, au bout de quelques jours de contact, la couche de benzine ou de toluène, qui surnage au début, a été attaquée assez profondément pour que l'augmentation de densité qui en résulte la fasse tomber au fond, en partie ou en totalité, et l'on y constate la production d'une grande proportion de produits chlorés.

Ce procédé pourra surtout être utilisé, soit à froid, soit à chaud, dans le cas des corps de cette série, pour préparer certains isomères dans les produits de substitution.

Je pense qu'il sera susceptible de nombreuses applications dans les laboratoires et dans l'industrie.

5. Les conditions dans lesquelles se produit l'oxydation sous l'influence des sels de manganèse, par exemple dans le cas de l'acide oxalique, sont fort curieuses. Le dégagement gazeux peut être observé même à froid. Il peut durer plusieurs semaines, probablement même plusieurs années. Ces réactions, dont on connaissait déjà plusieurs exemples, mais dont l'étude n'a pas été faite d'une manière générale, et que les sels de manganèse permettent de réaliser si facilement, présentent les caractères des fermentations produites par les ferments chimiques; il y a donc lieu de distinguer parmi ces derniers une classe spéciale, les *ferments minéraux*. Je reviendrai prochainement sur les caractères des phénomènes qu'ils peuvent produire.

**N° 135.— Destruction des matières organiques en toxicologie;
par M. A. VILLIERS.**

On peut fonder sur la réaction précédente, un procédé très commode pour la destruction des matières organiques dans les recherches de toxicologie.

Dans un ballon dont le bouchon est traversé par un tube à entonnoir qui se prolonge jusque près du fond, et par un tube aboutissant dans un vase contenant de l'eau, on introduit les matières avec de l'acide chlorhydrique pur, étendu de deux ou trois volumes d'eau. Dans certains cas, on peut faire usage d'acide chlorhydrique moins étendu, mais cette concentration suffit généralement. On y ajoute par le tube à entonnoir quelques gouttes d'une dissolution d'un sel de manganèse et un peu d'acide azotique que l'on remplace ensuite par petites portions, à mesure qu'il est détruit par l'oxydation des matières. On chauffe le mélange à une température modérée que l'on règle d'après la vitesse du dégagement gazeux. Il est bon de mettre dans le ballon quelques débris de charbon de cornue.

Les gaz produits sont constitués par de l'acide carbonique et de l'azote presque purs, et l'opération se poursuit ainsi d'une façon très régulière et sans dégagement de produits odorants.

Les résultats auxquels on arrive sont à peu près de même ordre que ceux obtenus par le procédé au chlorate de potasse et à l'acide chlorhydrique, mais l'opération est plus facile à conduire.

Les organes tels que le foie, la rate, les poumons sont dissous en quelques minutes. Les fibres musculaires sont d'abord désagrégées puis dissoutes au bout d'une heure environ. Il ne reste qu'un résidu grasseux qui résiste à l'action oxydante du mélange et paraît contenir des produits chlorés de substitution.

On termine l'opération comme dans le procédé au chlorate.

**N° 136. — Sur les produits de décomposition du carbure
de calcium par l'eau; par M. E. CHUARD.**

L'auteur a constaté la présence de AzH^3 , non seulement dans l'acétylène dégagé par le carbure, mais surtout dans les résidus. Pour 100 parties de CaC^2 , le gaz dégagé renferme 0,03 à 0,06 de AzH^3 , les résidus 0,24 à 0,40. L'ammoniaque dégagé avec l'acétylène proviendrait de la décomposition d'azoture de calcium $Ca^2Az^2 + 3H^2O = 3CaO + 2AzH^3$, tandis que l'ammoniaque des

résidus provient de la décomposition de cyanate de calcium, accompagnant aussi le carbure :



En effet, en prenant les précautions nécessaires pour éviter une carburation à l'air, on trouve du CaCO^3 dans les résidus.

La présence de PH^3 et H^2S a été aussi constatée, par la méthode Bergé et Reyhler. C'est le premier de ces gaz (0,018 à 0,032 0/0 du carbure) qui donne probablement les propriétés insecticides déjà constatées de l'acétylène brut. L'auteur, qui a entrepris des essais de traitement du phylloxéra par le carbure de calcium, a obtenu, par introduction de phosphate de chaux dans les matières premières, un carbure beaucoup plus riche en phosphore et dont les propriétés insecticides sont très énergiques. Des essais sont en cours avec ce *phosphocarbure* pour le traitement cultural des vignes phylloxérées.

N° 137. — Sur la purification et le poids atomique du cérium, par MM. WYROUBOFF et VERNEUIL.

De tous les métaux qu'on est convenu d'appeler rares, le cérium est à coup sûr de beaucoup le mieux connu. Un nombre extrêmement considérable de travaux lui ont été consacrés, et il semble en les lisant, que le sujet soit à peu près épuisé. Pourtant en reprenant un à un les faits qui paraissent les plus incontestables, on s'aperçoit bien vite qu'on se trouve dans un domaine d'incertitudes et de contradictions. On ne connaît que très approximativement le poids atomique du cérium, on est incertain sur sa valence, on n'est même pas sûr de son identité. Est-il réellement un élément simple comme on était tenté de le croire jusqu'à ces derniers temps, ou bien ne constitue-t-il qu'un groupe comme l'ancien didyme de Mosander, comme l'ancienne erbine de Bahr et Bunsen? Cette dernière opinion a été soutenue tout récemment par M. Schutzenberger dans une série d'importants mémoires (1). Il y aurait, suivant ce chimiste éminent, plusieurs éléments présentant tous les caractères chimiques et physiques du cérium, et ayant des poids atomiques variant de 85 à 104 (pour Ce bivalent). Si tel était le cas, toute la chimie du cérium, telle qu'on la faisait jusqu'ici, n'aurait plus de raison d'être, et tous les efforts devraient être dirigés vers la séparation des divers corps simples qu'il contient.

(1) *Comptes rendus*, t. 120, p. 663-662; t. 124, p. 481.

Nous détachons aujourd'hui d'un travail d'ensemble qui paraîtra prochainement, ce qui a trait à cette question capitale de l'identité du cérium, pour démontrer que c'est là un corps vraiment défini, possédant toujours, quelle que soit son origine, même poids atomique, et ne pouvant être scindé en éléments plus simples par aucun procédé connu.

Deux malentendus dominent toute la chimie du cérium ; l'un a trait à la séparation des métaux voisins, l'autre à la détermination de son poids atomique. Ce sont ces deux malentendus qu'il nous a paru important d'écarter tout d'abord.

PURIFICATION DU CÉRIUM. — Trois impuretés s'attachent au cérium avec une ténacité particulière. Ce sont, par ordre croissant de difficulté d'élimination : le fer, le didyme-lanthane-ytria et la thorine.

Fer. — On croit généralement qu'une précipitation par l'acide oxalique ou par l'oxalate d'ammoniaque suffit pour éliminer complètement le fer. Cela est tout à fait inexact. Deux ou même trois précipitations en liqueur chaude et acide suffisent à peine pour faire disparaître les dernières traces de fer. Sa présence, même en quantité minime, se manifeste par la couleur de l'oxyde céroso-cérique calciné, qui prend une teinte plus ou moins rosée, parfois même rouge.

Didyme et lanthane. — On admet actuellement sans conteste que le procédé de Debray, qui consiste, comme on sait, dans la fusion deux fois répétée avec le nitre vers 320° , sépare intégralement le cérium des deux autres métaux de son groupe. Rien n'est cependant moins certain. Ce procédé, purement empirique d'ailleurs, paraît n'être basé que sur la décomposition de plus en plus difficile des nitrates des *protoxydes* du cérium, du didyme et du lanthane ; en réalité, il est accompagné d'un phénomène infiniment plus complexe. Le nitrate céreux passe d'abord à l'état de nitrate cérique qui donne facilement un sel basique extrêmement stable, et ce nitrate se combine à une température plus élevée aux nitrates du didyme et du lanthane pour former un sel d'oxyde complexe sur lequel nous reviendrons plus tard. On peut suivre cette réaction en évaporant à sec et en chauffant à des températures croissantes la solution rouge qu'on obtient en dissolvant les oxydes calcinés dans l'acide nitrique. Vers 120° lorsque tout l'acide nitrique est évaporé, le mélange a une couleur franchement jaune. Si à ce moment on le traite par l'eau, on obtient un corps insoluble jaune pâle constitué par du cérium absolument pur à l'état de nitrate $(\text{Ce}^{\circ}\text{O}^*)\cdot\text{Az}^{\circ}\text{O}^{\circ}$ et une liqueur violette contenant du cérium à l'état de protoxyde, avec tout le lanthane et le didyme. En chauff-

fant la masse davantage elle dégage des vapeurs nitreuses et prend une couleur chamois qui s'accroît à mesure qu'on chauffe ; reprise par l'eau, la masse donne une liqueur opalescente qui ne peut être filtrée. Ce changement de couleur et de propriétés tient à ce qu'il s'est formé un nouveau nitrate d'un oxyde tout autre que Ce^3O^4 . En effet, en présence des protoxydes à basicité plus énergique, l'oxyde céroso-cérique tend à former un oxyde $Ce^3O^4, 3MO$ qui ne vient particulièrement stable aux températures élevées lorsque $M = Di$ ou La . Cet oxyde, que nous étudierons en détail dans une prochaine note, donne de très beaux sels qui ne ressemblent en aucune façon aux sels jaunes de l'oxyde Ce^3O^4 . Il suit de là que le procédé de Debray va à l'encontre du but qu'il se propose ; au lieu de séparer, il tend à combiner Ce^3O^4 avec $DiO + LaO$. Sans doute en maintenant pendant longtemps la température vers 330° , on peut décomposer ce nitrate complexe, mais cette décomposition ne se fait qu'avec une extrême difficulté, c'est pour cela qu'on ne peut espérer arriver à une séparation plus ou moins totale qu'après une longue série de fusions. Il nous a paru infiniment plus rationnel d'arrêter la réaction au moment où l'oxyde Ce^3O^4 ne peut se combiner aux oxydes $DiO + LaO$ car à ce moment le cérium doit être rigoureusement exempt, non seulement des deux autres métaux, mais encore des métaux du groupe de l'yttria restant toujours attachés au didyme.

L'expérience confirme pleinement cette prévision et nous avons pu avoir du jour au lendemain plusieurs centaines de grammes de cérium parfaitement pur. Voici comment il faut procéder : On calcine légèrement les oxalates et on les traite par l'acide nitrique. Ici deux cas différents peuvent se présenter (1).

a) Si le mélange contient plus de 50 0/0 de cérium, l'acide nitrique ne le dissout pas intégralement, même à l'aide de la chaleur. On pourrait croire que le résidu insoluble est constitué par de l'oxyde Ce^3O^4 pur ; il n'en est rien. C'est une combinaison complexe de l'oxyde Ce^3O^4 avec $DiO + LaO$. Dans ce cas, il faut dissoudre les oxalates dans l'acide nitrique, ajouter un excès d'eau oxygénée et de l'ammoniaque puis faire bouillir. Le précipité volumineux de peroxyde de cérium rouge brun et des peroxydes de Di et La qui se forme, ne tarde pas à dégager de l'oxygène, à devenir d'abord orangé, puis jaune. Arrivé à cet état, il constitue l'hydro-

(1) Lorsque les oxydes renferment plus de 10 0/0 de thorium, il est avantageux de se débarrasser de la plus grande partie de cette terre, à l'aide du carbonate d'ammoniaque, ainsi qu'il est indiqué plus loin.

xyde céroso-cérique $Ce^3O^4, 3H^2O$, mélangé aux protoxydes de DiO et LaO . Il n'y a plus qu'à laver le précipité de façon à éliminer le nitrate d'ammoniaque qui gêne la réaction ultérieure, à le dissoudre dans l'acide nitrique à chaud, et à continuer le traitement comme en *b*.

b) Si les oxydes calcinés se dissolvent dans l'acide nitrique, on évapore la solution jusqu'à consistance sirupeuse. Elle est de couleur rouge foncé et contient le cérium à l'état de sel de l'oxyde $Ce^3O^4, 3CeO = Ce^6O^7$. A cette masse demi-fluide, on ajoute une solution à 5 0/0 de nitrate d'ammoniaque (30 à 40 fois le poids des oxydes) et l'on fait bouillir. S'il ne se forme pas de précipité, c'est que la liqueur est trop acide, on ajoute alors goutte à goutte une solution étendue d'ammoniaque. Chaque goutte provoque la formation d'un précipité floconneux violet qui se redissout par l'agitation jusqu'au moment où il apparaît un précipité jaune pâle persistant. Ce précipité augmente par l'ébullition pendant quelques instants. Quand la liqueur surnageante n'a plus la moindre trace de couleur jaune, mais prend la couleur violette caractéristique des sels de didyme, la réaction est terminée. Le précipité se filtre et se lave avec une extrême facilité, et lorsque les eaux de lavage ne précipitent plus par l'oxalate d'ammoniaque, le précipité est rigoureusement exempt de lanthane, de didyme et des terres du groupe de l'yttria. Mais le cérium ainsi obtenu ne représente qu'une fraction, environ 75 0/0 du cérium total contenu dans la solution. Il est facile d'en comprendre la raison. L'action du nitrate d'ammoniaque dissocie l'oxyde $Ce^3O^4, 3CeO$, oxyde dans lequel CeO est du reste partiellement remplacé par DiO et LaO ; Ce^3O^4 se précipite à l'état de nitrate $(Ce^3O^4) \cdot N^2O^5$ et CeO reste dans la liqueur avec les autres terres à l'état de sel neutre.

Ce procédé, le seul qui permette d'avoir du premier coup un cérium complètement exempt de lanthane et de didyme, peut même servir, comme nous le montrerons, à une séparation quantitative très suffisamment approchée. Ce cérium contient pourtant encore une impureté dont il n'est pas commode de le débarrasser. En même temps que lui se précipite, en effet, tout le thorium qui pouvait exister dans la liqueur.

Thorium. — Ce métal à peine connu jusqu'à ces derniers temps et fort peu connu actuellement encore, accompagne le cérium dans la plupart de ses minerais, même dans la célite. Tous les procédés en usage permettent bien d'avoir de la thorine pure, mais non du cérium exempt de thorine. Tel est le cas des deux meilleurs d'entre eux, l'hyposulfite de soude (Chydenius) et l'oxydule de

cuiivre proposé par M. Lecoq de Boisbaudran. On sait que le premier ne précipite guère que 85 0/0 de thorine, et des essais faits sur des mélanges synthétiques, nous ont montré que le second n'en dépose que 35 0/0 environ. Dans les deux cas, du reste, une notable quantité de cérium est entraînée, mais on arrive à le séparer en répétant deux ou trois fois l'opération. C'est pour ne s'être pas mêlé de la présence du thorium et pour l'avoir accumulé dans telle ou telle fraction des cristallisations, qu'on a eu parfois des variations si étranges du poids atomique du cérium. La solution des sulfates mélangés de thorium et de cérium contenant un excès du second, se comporte, lorsqu'on l'évapore à chaud, tout autrement qu'on ne serait tenté de le croire d'après les indications qu'on trouve dans les ouvrages classiques. C'est le cérium, de beaucoup le plus soluble pourtant, qui se dépose le premier ; cela tient à ce qu'il se forme un sel double excessivement soluble qui n'est plus que difficilement cristallisable et se dessèche à la température ordinaire à l'état de vernis transparent.

L'analyse de ce sel déshydraté conduit très approximativement à la formule $4 \text{SO} \cdot \text{Ce} \cdot \text{SO} \cdot \text{Th}$. A la température ordinaire 100 parties d'eau dissolvent 66 parties du sel anhydre.

Le meilleur procédé pour se débarrasser du thorium lorsqu'il existe en quantité un peu notable, est de traiter les oxalates, ou bien mieux encore les nitrates, par du carbonate ammonique auquel on ajoute un peu d'ammoniaque. Le thorium s'y dissout avec une extrême facilité et après deux ou trois épuisements il ne reste plus avec le cérium qu'une quantité insignifiante (1 0/0 environ) de thorine.

Pour en enlever les dernières traces nous profitons de la propriété que nous venons de signaler, en faisant cristalliser le sulfate bien exempt d'acide sulfurique libre, à 50°-60°. La thorine *reste dans les eaux-mères* et après deux ou trois cristallisations, l'azoture de potassium, le plus sensible des réactifs connus jusqu'ici de la thorine, ne doit plus donner de précipité. Le cérium ainsi préparé peut être considéré comme pur, du moins dans la limite de nos connaissances actuelles, et, transformé en sulfates, servir à la détermination du poids atomique.

Poids atomique. — Mais ici se présentent des difficultés tout à fait inattendues. Le sulfate est jusqu'à présent le seul sel bien cristallisé, très stable, très facile à purifier, dont on puisse se servir ; or rien n'est plus malaisé que de séparer l'acide sulfurique de l'oxyde céreux. La précipitation par l'oxalate d'ammoniaque (Wolf, Wing) est mauvaise, car l'oxalate de cérium n'est pas

insoluble dans l'oxalate d'ammoniaque, et d'autre part il entraîne de l'acide sulfurique.

La précipitation deux fois répétée par la soude à chaud (Schutzenberger) se heurte à deux écueils ; si la soude n'est pas en très grand excès elle n'arrive pas à décomposer complètement le sulfate basique qui se forme ; en effet, en calcinant l'oxyde de cérium obtenu dans un courant d'hydrogène, on constate très nettement un dégagement plus ou moins considérable d'hydrogène sulfuré.

Si la quantité de soude est suffisante pour opérer la décomposition, elle dissout de l'oxyde céreux dont on constate la présence en ajoutant un peu d'eau oxygénée. On peut, il est vrai, séparer d'une autre manière et intégralement le cérium de l'acide sulfurique. Il suffit pour cela d'ajouter à la solution un excès d'eau oxygénée pure et de la soude caustique jusqu'à réaction alcaline. On fait bouillir pour transformer le peroxyde rouge brun en hydroxyde céroso-cérique jaune. L'oxyde ainsi précipité calciné dans l'hydrogène se trouve être rigoureusement exempt de soufre. Mais cette séparation ne lève pas toutes les difficultés. Les recherches modernes (Ripper, Richards et Parker, etc.) ont démontré de la façon la plus précise que le dosage de l'acide sulfurique dans les sulfates en présence de chlorures ne pouvait se faire qu'avec une approximation très insuffisante pour une opération aussi délicate que la détermination du poids atomique. On peut sans doute faire la correction du chlore entraîné par le sulfate de baryte, mais MM. Parker et Richards ont montré que cette correction ne conduisait pas toujours à un résultat meilleur à cause de la solubilité du sulfate barytique dans une liqueur acide, et d'autre part, dans le cas présent, nous ne savons pas à quel état se trouve le chlore entraîné. Est-ce à l'état de BaCl_2 ou de NaCl , ou de tous les deux à la fois ? Un exemple va montrer quelles variations peut subir le poids atomique suivant la façon dont on fait la correction. Nous avons eu dans le sulfate de la première fraction de la série I (voir tableau) pour 100 parties de sulfate céreux anhydre 123,384 de SO^4Ba ce qui conduit au poids atomique $\overset{\text{II}}{\text{Ce}} = 93,01$. Ce sulfate de baryte contenait 0.27 0/0 de Cl (1) qui compté comme NaCl donne 122,838 de SO^4Ba et un poids atomique de 93,84 ; compté comme BaCl_2 il donne 122,401 de SO^4Ba et un poids atomique de 94,53. Le poids atomique vrai est très voisin de 92,7 comme nous l'établirons plus loin. On voit ainsi que la méthode du dosage de

(1) Ce chiffre s'éloigne peu de la moyenne des 17 analyses de MM. Richards et Parker qui est de 0.237 0/0 (*Zeit. anal. Ch.*, t. 8, p. 417).

l'acide sulfurique ne peut être appliquée à la détermination du poids atomique du cérium.

M. Brauner s'est servi d'un autre procédé qui, au premier abord, paraît tout à fait à l'abri de reproches. Il calcinait fortement le sulfate deshydraté et calculait le poids atomique d'après le poids de Ce^2O^4 obtenu. La moyenne de ses expériences très concor-

dantes donne $\text{Ce} = 93,48$. M. Schutzenberger a fait cependant remarquer avec très juste raison que l'oxyde cérosocérique avait des poids différents suivant la température de la calcination, qu'on ne pouvait pas dès lors savoir à quel moment il présentait la composition Ce^2O^4 . Ces variations peuvent atteindre plusieurs millièmes, le procédé semble donc lui aussi, ne pouvoir fournir des résultats exacts.

Nous ne rappelons que pour mémoire les déterminations faites en partant de l'oxalate céreux (Jegel, Rammelsberg, Bührig). Nous considérons ce sel comme tout à fait impropre à fixer le poids atomique du cérium, d'abord parce qu'il est à peu près impossible de l'avoir à l'état pur, car lorsqu'il est cristallisé il retient toujours de l'oxalonitrate céreux, ensuite parce que l'analyse organique comporte des erreurs trop considérables pour pouvoir être appliquée à un poids atomique aussi élevé. Les grandes différences trouvées (Jegel; 91,66; Rammelsberg, 92,16; Bührig, 94,4) montrent l'insuffisance de la méthode. Il faut remarquer de plus, — ces sortes de surprises ne sont pas rares dans l'histoire du cérium — que le chiffre de Bührig généralement accepté aujourd'hui, est le même que celui donné en 1848 par Marignac qui l'a reconnu inexact peu de temps après (1853). Il l'avait obtenu en effet par la précipitation directe du sulfate avec le chlorure de baryum. Nous citerons enfin, pour compléter l'historique, l'analyse du

chlorure anhydre faite par M. Robinson qui lui a donné $\text{Ce} = 93,5$. chiffre identique à celui de M. Brauner. Le chlorure est un sel trop déliquescent, trop difficile à purifier de l'oxy-chlorure qui l'accompagne pour pouvoir être employé avec quelque chance de succès à la détermination du poids atomique.

Tous les anciens procédés écartés comme insuffisants, il restait à trouver un procédé meilleur. Nous avons remarqué en faisant de nombreux dosages d'eau dans le sulfate hydraté la parfaite concordance des chiffres qu'on obtenait. Sur 20 dosages, aucun ne présentait un écart supérieur à 0,03 0/0. L'idée nous vint alors d'employer ce dosage à la détermination du poids atomique; en tous cas il pouvait servir à fixer d'une façon exacte les conditions dans

lesquelles l'oxyde céroso-cérique obtenu par calcination à haute température avait la formule Ce^3O^4 et de reprendre ainsi avec certitude la méthode de M. Brauner. Le tableau qui résume nos expériences montre d'une façon évidente :

1° Que le dosage de l'eau donne des écarts moindres que le dosage de l'oxyde céroso-cérique calciné au blanc, et par conséquent un chiffre plus exact pour le poids atomique.

2° Que la méthode de M. Brauner donne un chiffre sensiblement exact lorsqu'on calcine le sulfate à une température très élevée (1500° environ), parce que ce n'est qu'à cette haute température qu'on élimine les dernières traces d'acide sulfurique. A cet état, s'il est rigoureusement pur, il doit être *absolument blanc, sans la moindre teinte rose, chamois ou jaune*. Dans cette méthode, ce sont les chiffres les plus bas qui sont le plus rapprochés de la vérité.

Mais pour pouvoir doser exactement l'eau, il n'est pas indifférent de s'adresser à n'importe lequel des nombreux hydrates du sulfate céreux. Nous avons donc commencé par étudier avec soin les conditions de formation et les propriétés de ces sels, sur lesquelles on est loin d'être d'accord.

Les hydrates décrits sont au nombre de cinq :

A	(SO^4Ce) ³	5 Aq
B	SO^4Ce	2 Aq
C	(SO^4Ce) ³	8 Aq
D	SO^4Ce	3 Aq
E	SO^4Ce	4 Aq

La forme cristalline et les propriétés optiques des sels A, C et D ont été déterminées, du moins approximativement, par Marinac et Des Cloizeaux. Le sel E se présente, sous forme d'efflorescences composées d'aiguilles enchevêtrées tout à fait indéterminables ; seul le sel B n'a été que vaguement caractérisé comme cristallisant en aiguilles semblables à celles du sel A. En réalité, cet hydrate n'existe pas, et chaque fois qu'on obtient des quantités d'eau voisines de 16 0/0, on est sûr de trouver au microscope deux sortes de cristaux : des prismes n'éteignant pas suivant leur longueur du sel A et des octaèdres beaucoup moins biréfringents du sel C.

Les conditions de formation de ces divers hydrates sont très différentes, suivant que la liqueur contient ou ne contient pas un peu d'acide sulfurique libre. Nous n'avons à examiner ici que le cas particulier des solutions absolument exemptes d'acide libre.

Cette condition est essentielle, car on sait que le sulfate cérique, quelque bien cristallisé qu'il soit, retient l'acide sulfurique avec une singulière ténacité qui s'explique peut-être par la facilité avec laquelle se forme un sulfate acide que l'un de nous a décrit depuis longtemps (1) et qui ne se décompose que difficilement à une température relativement très élevée.

Pour chasser les dernières traces d'acide sulfurique, on peut procéder de diverses façons. On bien précipiter deux ou trois fois par l'alcool, ou bien, après une première déshydratation faite à une température aussi élevée que possible (400-450°), dissoudre, cristalliser à 75-80° la plus grande partie, évaporer l'eau-mère qui a retenu la majeure partie de l'acide libre existant, chauffer jusqu'à disparition des vapeurs sulfuriques, déshydrater les cristaux, dissoudre le tout dans l'eau et répéter l'opération 3 ou 4 fois ; ou bien encore et plus simplement, décomposer les nitrates par une quantité insuffisante d'acide sulfurique et chauffer vers 500°. La masse contient de l'oxyde céroso-cérique ou un sel basique qui reste sur le filtre et du sulfate cérique qui se dissout. Le sel ainsi préparé ne donne plus à toutes les températures, depuis la température ambiante jusqu'au-dessus de 85°, que l'hydrate C mélangé parfois, lorsque la température ne dépasse pas 45°, de quelques cristaux aciculaires, généralement isolés et très nets, de l'hydrate D (2). Ce n'est qu'à une température voisine de 100° qu'on obtient des aiguilles clinorhombiques du sel A toujours mélangées de l'hydrate C. Au sortir de l'eau-mère, ces aiguilles s'effleurissent ou plutôt semblent s'effleurir très rapidement ; en réalité, elles se recouvrent d'une couche de cristaux de l'hydrate supérieur C, seul normal, seul stable dans ces conditions.

Il suit de là que le sel $(\text{SO}_4\text{Ce})^{3/8}\text{Aq}$ est le seul qui puisse être employé pour les pesées exactes. Il se maintient très bien à l'air, donne facilement des cristaux très limpides, surtout lorsqu'ils sont petits. Sa densité à 17° est de 2,885. Pour l'obtenir rapidement en cristaux très limpides, il faut dissoudre le sulfate déshydraté vers 400° dans 10 fois son poids d'eau et cristalliser à 60°. On a ainsi en 24 heures un dépôt abondant de cristaux ne dépassant pas 2 mm. de diamètre et d'une transparence parfaite. On les égoutte

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 2, p. 745; 1889.

(2) Ces cristaux se distinguent au microscope, à première vue, des aiguilles de l'hydrate A avec lequel on pourrait les confondre. Elles appartiennent en effet à la symétrie hexagonale, et en lumière polarisée s'éteignent suivant leur longueur; les extinctions des cristaux A sont au contraire très obliques sur l'arête *mm*.

sur du papier à filtrer, on les roule dans du papier-joseph jusqu'à disparition de la moindre humidité, on les pulvérise et on les essuie encore. A cet état ils peuvent servir à l'analyse et donnent des nombres constants, même après être restés deux ou trois jours à l'air.

L'hydrate C, comme tous les autres hydrates du reste, se déshydrate très facilement vers 250°; chauffé dans un tube au rouge, il ne donne plus trace d'eau. Une fois déshydraté, il supporte une température voisine de 500° sans subir la moindre décomposition. Sur ces deux points, nous sommes en complet désaccord avec M. Brauner, qui soutient que l'eau ne peut être définitivement chassée que vers 400° et qu'une température de 500° fait jaunir le sel par suite d'un commencement d'oxydation.

Nous ferons remarquer que si notre dosage d'eau était trop faible, le poids atomique du cérium, déjà inférieur à celui de M. Brauner, serait encore abaissé; d'autre part, l'oxydation du sulfate céreux à 500° indique nettement, ainsi que Nilson l'a remarqué le premier (1), la présence de la thorine.

Le sel déshydraté est chauffé au blanc vers 1500°. Il ne perd son acide que très lentement, et il faut au moins 15 minutes de chauffe pour arriver au poids constant. L'oxyde ainsi obtenu semble ne plus contenir de soufre, du moins celui de l'analyse I,2 calciné dans l'hydrogène n'en a donné aucune trace. Cependant l'extrême difficulté avec laquelle le sel perd son acide par calcination doit faire considérer ce procédé comme moins exact que celui du dosage de l'eau. Pour arriver à des résultats quelque peu précis, il faut opérer toutes les calcinations en double creuset, employer des creusets de platine aussi petits que possible, ne pas prendre plus de 1^{er},5 de matière et faire la posée à l'abri de l'humidité.

Les trois séries d'analyses résumées dans le tableau ont été faites sur trois produits essentiellement différents.

I. *Cérium extrait des oxalates bruts de la monazite par le procédé que nous avons exposé plus haut et rigoureusement purifié de la thorine.* — Ce cérium a été transformé en sulfate et le sulfate fractionné en 9 portions. Les analyses 1 et 2 ont été faites sur la première portion, les analyses 3 et 4 sur la dernière.

II. *Cérium provenant du traitement industriel d'oxalates extraits de la monazite, très riches en thorine (environ 50 0/0) par le carbonate d'ammoniaque.* — Ce réactif avait dissous une certaine quantité de cérium, de didyme et toutes les terres de l'yttria. Après

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 30, p. 431; 1883.

TABLEAU (O = 16; S = 32).

	sat. hydraté.	sat. anhydre.	Ce ² O ₃ .	H ₂ O %.	Ce ² O ₃ % du sel hydraté.	Ce ² O ₃ % du sel anhydre.	POIDS ATOMIQUE CALCULÉ D'après		
							H ₂ O.	Ce ² O ₃ du sel hydraté.	Ce ² O ₃ du sel anhydre.
I. $\left\{ \begin{array}{l} 1. \\ 2. \\ 3. \\ 4. \end{array} \right.$	1,2385	0,9875	0,5977	30,367	48,259	60,536	92,84	93,08	93,16
	1,2730	1,0148	0,6138	30,382	48,216	60,484	92,65	92,86	92,85
	1,3030	0,9890	0,5794	30,382	48,162	60,417	92,65	92,64	92,63
	1,5420	1,2295	0,7430	30,385	48,184	60,431	92,85	92,74	92,70
Moyenne.....									
II. $\left\{ \begin{array}{l} 1. \\ 2. \\ 3. \\ 4. \end{array} \right.$	0,9642	0,7685	0,4642	30,374	48,205	60,464	92,74	92,84	92,86
	1,3160	1,0571	0,6380	30,396	48,143	60,403	92,49	92,55	92,56
	1,4329	0,9112	0,5518	30,379	48,182	60,438	92,69	92,73	92,73
	0,9072	0,7232	0,4372	30,373	48,280	60,537	92,76	93,17	93,30
Moyenne.....									
III. $\left\{ \begin{array}{l} 1. \\ 2. \end{array} \right.$	1,2114	0,9658	0,5840	30,382	48,199	60,463	92,65	92,80	92,85
	1,2414	0,9894	0,5964	30,374	48,208	60,468	92,75	92,84	92,87
Moyenne.....									
Moyenne des trois séries.....									
Ecart entre les maxima et les minima.....									
Ecart maxima de la moyenne générale.....									
				30,377	48,211	60,474	92,71	92,86	92,90
				30,378	48,205	60,467	92,70	92,83	92,87
				0,031	0,137	0,154	0,36	0,09	0,74
				0,018	0,075	0,090	0,21	0,34	0,43

élimination de la plus grande partie de la thorine par les procédés habituels, le mélange restant a été traité comme le cérium I. Le sulfate a donné 3 fractions. Les analyses 1 et 2 se rapportent à la première, les analyses 3 et 4 à la dernière.

III. *Cérium extrait des oxalates bruts provenant de la cérîte et purifiés comme le cérium I et II.* — Le sulfate a été séparé par cristallisation à 60° en 3 fractions. L'analyse 1 se rapporte à la première, l'analyse 2 à la dernière.

L'examen de ce tableau montre de la façon la plus claire que le cérium, quelle que soit sa provenance, convenablement débarrassé des impuretés qu'il peut contenir, et spécialement de la thorine, est un élément toujours identique à lui-même, donnant toujours à haute température un oxyde Ce^3O^4 parfaitement blanc. Les méthodes indirectes qui ont été employées ne permettent pas de fixer son poids atomique d'une façon absolument rigoureuse, mais on peut dire avec certitude qu'il est voisin de 92,7 avec une approximation de 0,2 à 0,3 0/0, plutôt en moins qu'en plus.

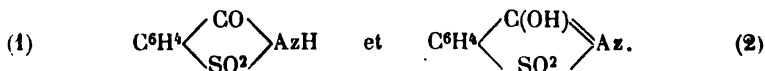
Après avoir ainsi fixé l'identité du métal, nous étudierons dans un prochain travail les principales combinaisons, et notamment ses nombreux oxydes.

Ce travail a été fait au laboratoire de chimie du Muséum dans lequel l'un de nous reçoit, depuis longtemps déjà, une très courtoise hospitalité.

N° 138. — Les Saccharéines, nouvelles matières colorantes dérivées du sulfimide benzoïque (Saccharine); par MM. P. MONNET et J. KOETSCHET (1).

Depuis la découverte du sulfimide benzoïque $C^6H^4 \begin{smallmatrix} CO \\ SO^2 \end{smallmatrix} AzH$, par Remsen et Fahlberg (2) un grand nombre de travaux ont été publiés sur ce corps qui doit à son pouvoir édulcorant extraordinaire, dépassant 500 fois celui du sucre de canne d'être devenu un produit de la grande industrie chimique.

Le plus important est celui de M. Jesurun (2) qui a montré que la saccharine pouvait réagir d'après deux formules tautomères :



(1) Travail fait au laboratoire scientifique de la Société chimique des usines du Rhône, anciennement Gilliard, P. Monnet et Cartier, à Saint-Fons (Rhône).

(2) *Berichte*, t. 12, p. 469.

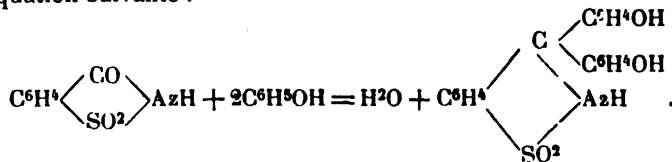
(3) *Berichte*, t. 20, p. 2292.

Jamais cependant avant nous (1) ce corps n'a été l'objet de recherches tendant à en faire dériver des matières colorantes analogues au phtaléines et aux produits obtenus par Remsen et ses élèves, par condensation de l'acide o-sulfobenzoïque avec la résorcine et ses homologues (2). La difficulté d'obtenir ces derniers corps dans un état suffisant de pureté laisse d'ailleurs leur constitution assez obscure. Dans un travail tout récent (3) M. Paul Fritsche a essayé sans succès, d'obtenir par condensation du chlorure de saccharine $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown SO_2 \end{smallmatrix} Az$ et des amines aromatiques tertiaires des

produits dont l'étude aurait pu contribuer à faire connaître la cause des propriétés si remarquables des colorants de la série du bleu breveté (Patentblau) de Meister Lucius et Brüning.

Depuis le commencement de 1895, nous étions occupés de recherches analogues dont les résultats n'ont pu être publiés par suite de différentes circonstances. Nous avons observé que le sulfimide benzoïque était susceptible de réagir dans certaines conditions sur les phénols et les amino-phénols en donnant des composés semblables aux phtaléines. La connaissance de ces produits pouvant jeter un certain jour sur la question encore si controversée de la constitution des phtaléines et surtout sur certaines relations existant entre le pouvoir colorant des corps et leur constitution chimique, nous avons abordé l'étude plus approfondie de cette question et ce sont les résultats de nos premières observations que nous apportons ici.

La condensation de la saccharine avec les phénols se fait d'après l'équation suivante :



Les corps ainsi obtenus ont en général des propriétés analogues à celles des phtaléines correspondantes ; pour abréger nous les nommerons « saccharéines ».

La saccharéine du phénol, par exemple, soluble en rouge dans les alcalis est décolorée par les acides.

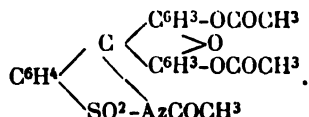
(1) Dépôts à la Chambre des prud'hommes de Lyon du 12 août 1889 et du 16 avril 1895.

(2) *Am. chem. Journ.*, t. 6, p. 180; t. 9, p. 372; t. 11, p. 73; t. 16, p. 513.

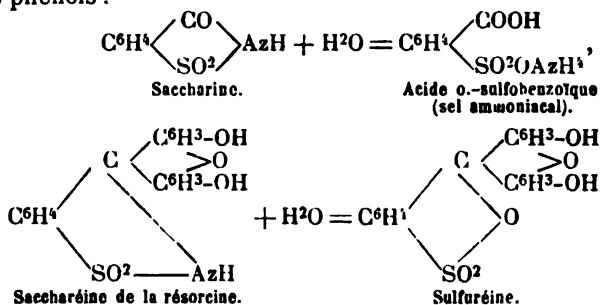
(3) *Berichte*, t. 29, p. 2290.

Celle de la résorcine se dissout dans les alcalis avec coloration jaune et fluorescence verte intense analogue à celle de la fluorescéine.

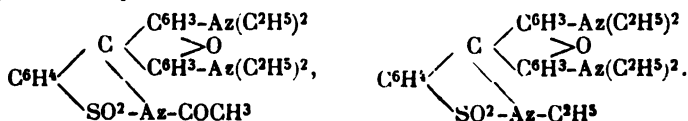
Il y a cependant une différence essentielle dans leurs caractères chimiques; en effet alors que la fluorescéine par exemple ne peut fixer que deux radicaux acides (acétyle, benzoyle, etc.), la saccharéine de la résorcine se combine avec trois molécules d'acide acétique en donnant le dérivé triacétylé



En outre, de même que la saccharine se décompose en acide o-sulfobenzoïque et ammoniacque sous l'action des acides minéraux concentrés, les saccharéines sont transformées de la même façon en « sulfuréines » correspondantes, probablement identiques avec les corps obtenus par condensation de l'acide o-sulfobenzoïque avec les phénols :



Les observations les plus intéressantes ont été faites avec les dérivés du métamidophénol. Ces derniers sont des corps tout à fait analogues aux rhodamines tant au point de vue du pouvoir colorant qu'à celui des propriétés générales, mais en outre et grâce à la présence d'un atome d'hydrogène substituable dans le groupe -SO²AzH-, il y a possibilité de préparer un grand nombre de dérivés en introduisant dans la molécule des radicaux acides comme l'acétyle ou des restes alcooliques. Nous avons préparé de cette façon les dérivés acétylé et éthylié de la saccharéine du diéthyl-m-amidophénol



La réaction tendant à remplacer le groupe $-\text{SO}^2\text{AzH}-$ par $-\text{SO}^2\text{O}-$ réussit également avec les saccharéines des métamidophénols et l'on arrive ainsi à des produits probablement identiques à ceux obtenus par Sandmeyer, par condensation de l'ortho-sulfobenzaldéhyde avec les métamidophénols dialcoylés.

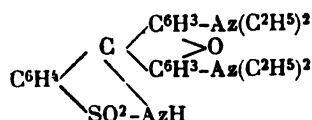
Les saccharéines diffèrent cependant des rhodamines sur un point très important. En effet, alors que les solutions diluées de ces dernières supportent presque sans modification un excès d'alcali, les saccharéines qui sont des colorants très intenses à l'état de sels se décolorent instantanément par une addition d'alcali, même à froid par l'ammoniaque diluée. La réaction est semblable comme netteté à la décoloration des solutions alcalines de phénolphthaléine par les acides. Cette observation devient plus intéressante par le fait que si l'on transforme la saccharéine en sulfuréine correspondante c'est-à-dire si l'on remplace le groupe $-\text{SO}^2\text{AzH}-$ par $-\text{SO}^2\text{O}-$, les matières colorantes ainsi obtenues sont parmi les plus solides aux alcalis. Elles surpassent même les rhodamines sous ce rapport.

Nous sommes arrivés au même résultat sans détruire le groupe « sulfimide » $-\text{SO}^2\text{AzH}-$, au substituant à l'hydrogène de ce groupe un radical acide. En effet, et c'est, il nous semble, l'observation la plus importante de ce travail, le dérivé acétylé de la saccharéine du diéthyl-m-amido-phénol est sous le rapport de la solidité aux alcalis tout à fait comparable à la rhodamine ou à la sulfuréine correspondante. Seule une ébullition prolongée avec une solution alcoolique d'alcali caustique parvient à le décolorer. Il y a alors élimination du groupe acétyle. L'introduction de ce groupe a donc changé totalement les propriétés tinctoriales du corps.

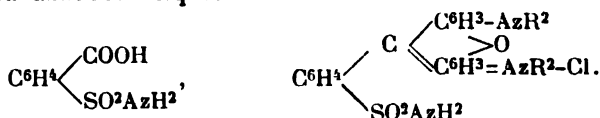
Si au lieu d'un radical acide on introduit dans le groupe sulfimide un résidu alcoolique les propriétés du colorant ne sont pas modifiées. La coloration rouge violacée des solutions du dérivé éthylé de la saccharéine disparaît par une trace d'alcali.

Nous pourrions multiplier les considérations que suscite l'examen de ces corps si intéressants, mais nous préférons attendre d'avoir une somme plus considérable d'observations pour tirer nos conclusions définitives.

De même la constitution probable des saccharéines



ne peut rentrer dans la théorie généralement admise de la constitution quinonique de tous les colorants du triphénylméthane. Il faudrait pour cela admettre une formule dérivée de celle de l'acide ortho-sulfamidobenzoïque.



Cette manière de voir est contredite par le fait qu'il nous a été impossible d'acétylel l'éthyl-saccharéine, ni d'obtenir des dérivés diacétylés ou dialcoylés. Nous préférons sur ce point également réserver notre appréciation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — Condensation de la saccharine avec la résorcine.

18 gr. de saccharine pure sont chauffés pendant 7 heures à 200-220° avec 22 gr. résorcine et 2^{gr},2 chlorure d'aluminium. La masse d'abord liquide s'épaissit peu à peu et se colore en jaune. A la fin de l'opération elle forme une pâte épaisse qui par refroidissement devient dure et cassante. On pulvérise et traite à froid par une solution étendue de carbonate de soude. Il reste un produit brun rouge, soluble à chaud dans les alcalis dilués, mais presque insoluble à froid. Cette matière n'a pas été étudiée.

La solution alcaline séparée du produit brun est très fortement colorée en jaune-orange; diluée elle donne une très forte fluorescence verte. On précipite le colorant par un acide et reprend par l'alcool. La solution alcoolique, précipitée par l'eau, laisse déposer une résine brune à reflets métalliques verts, soluble en jaune dans les alcalis, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool.

Tous nos efforts pour obtenir directement le produit à l'état cristallisé ont été vains. Nous y sommes cependant parvenus en passant par le dérivé acétylé.

Dérivé acétylé de la saccharéine de la résorcine. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux, on chauffe pendant une heure 10 gr. de saccharéine brute avec 30 gr. d'anhydride acétique à l'ébullition de ce dernier. On laisse refroidir, et verse dans un excès d'alcool. Le dérivé acétylé précipite alors sous forme d'une poudre nettement cristalline légèrement colorée en jaune; on filtre et lave à l'alcool. On purifie le produit par dissolution dans l'acide

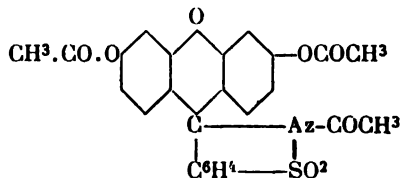
acétique glacial et précipitation par l'alcool. Il fond alors vers 286° est insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool.

L'analyse de ce produit a donné les chiffres suivants :

I.	0,2330	ont donné	0 ^{gr} ,5160	CO ²	et	0 ^{gr} ,0825	H ² O.
II.	0,2324	—	0 ^{gr} ,5123	—	0 ^{gr} ,0833	—	
III.	0,1902	—	0 ^{gr} ,4197	—	0 ^{gr} ,0673	—	
IV.	0,2374	—	5 ^{cc} ,75	d'azote à 15°	sous 733 ^{mm} .		
V.	0,2695	—	7 ^{cc} ,3	—	13°	—	
VI.	0,3285	—	8 ^{cc} ,8	—	13°	—	

	Calculé pour C ¹² H ¹⁰ SO ⁴ Az.	Trouvé.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C 0/0.....	60.85	60.40	60.12	60.21	»	»	»
H 0/0.....	3.85	3.93	3.98	3.94	»	»	»
Az 0/0.....	2.81	»	»	»	2.68	3.08	3.04

Nous sommes donc en présence d'un dérivé triacétylé, de formule :



Ce produit est déjà saponifié en partie par des solutions aqueuses d'alcalis caustiques auxquelles il communique la coloration caractéristique de la saccharéine. Les solutions alcooliques d'alcalis le saponifient complètement en régénérant la saccharéine pure.

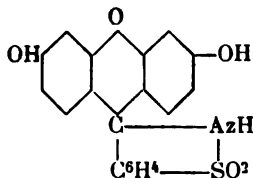
Saccharéine de la résorcine. — On fait bouillir le dérivé acétylé avec une solution alcoolique de soude caustique. Lorsque tout est dissous, on dilue avec beaucoup d'eau, filtre et précipite par l'acide acétique. La saccharéine cristallise en paillettes légèrement colorées en saumon. Le produit est pur et fond vers 265-267°. Il est insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool d'où on peut le faire cristalliser. Il se dissout facilement dans les alcalis dilués avec coloration jaune très pure et fluorescence verte. Les acides le précipitent sous forme de flocons jaune orangé. Le dérivé acétylé a donc permis d'arriver à un produit cristallisé bien défini.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

- I. 0,1406 ^{gr} ont donné 0^{gr},3065 CO² et 0^{gr},0515 H²O.
 II. 0,1774 — 0^{gr},3877 — 0^{gr},0623 —
 III. 0,1180 — 0^{gr},2580 — 0^{gr},0430 —
 IV. 0,1493 — 5^{cc},4 d'azote à 11° et 731mm.
 V. 0,1868 — 6^{cc},3 — 10° —
 VI. 2,8857 séchés à 120° ont perdu 0^{gr},1419 H²O.

	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² SO ³ Az + H ² O.	Trouvé.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C 0/0.....	59.22	59.45	59.60	59.63	»	»	»
H 0/0.....	3.89	4.07	3.90	4.07	»	»	»
Az 0/0.....	3.63	»	»	»	3.91	3.88	»
H ² O 0/0.....	4.67	»	»	»	»	»	4.91

La formule de constitution de la saccharéine de la résorcine se-
rait donc la suivante :



De même que la fluorescéine, la saccharéine de la résorcine se
laisse facilement transformer en dérivés halogénés. Ces produits
de substitution sont des colorants rouges, de nuance beaucoup plus
bleuâtres que les produits correspondant dérivés de la fluores-
céine.

Nous ne les avons pas analysés.

La *résorcine-saccharéine bromée* se prépare comme suit :

On dissout 10 gr. de résorcine-saccharéine dans 60 cc. d'alcool.
On ajoute petit à petit 11 gr. de brome en maintenant la tempé-
rature vers 40°, puis 3 gr. de chlorate de soude en solution aqueuse
concentrée et fait bouillir 1/2 h. au réfrigérant à reflux. Après l'ad-
dition du chlorate, le produit bromé commence à précipiter sous
forme de petits cristaux brun-rouge. La réaction terminée, on filtre
froid et lave à l'alcool. On obtient ainsi une poudre cristalline, in-
soluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool. Elle se dissout
dans les alcalis avec belle coloration rouge.

La *résorcine-saccharéine iodée* se prépare comme le dérivé

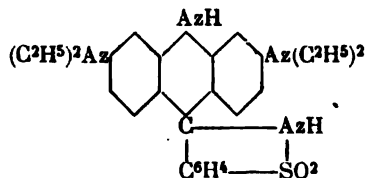
bromé. C'est une poudre rouge orange se dissolvant dans les alcalis avec belle coloration rouge violacé.

II. — Condensation de la saccharéine avec les métamidophénols alcoylés.

Nous nous sommes surtout occupés des dérivés du diéthyl-métamidophénol.

Tétraéthyl-métamidophénol-saccharéine. — 100 gr. de diéthyl-métamidophénol sont chauffés pendant 36 h. à 165° avec 200 grammes de saccharine. Le produit de la réaction est pulvérisé après refroidissement et mis en suspension dans une solution de carbonate de soude. On chauffe à l'ébullition jusqu'à cessation du dégagement d'acide carbonique, laisse refroidir et filtre. La solution alcaline contient toute la saccharine en excès qui peut être récupérée. Le produit insoluble se prend, par refroidissement, en une masse brune à reflets verts. On la fait digérer pendant plusieurs heures avec une solution de soude caustique ; elle se transforme peu à peu en une poudre brune qui est filtrée et lavée à grande eau. C'est la base de la saccharéine. Pour la purifier, on la dissout à chaud dans une solution diluée d'acide chlorhydrique. La solution bouillante, colorée en rouge magnifique, est filtrée pour séparer de quelques résines. Par refroidissement, le chlorhydrate cristallise en petits cristaux verts à reflets métalliques. Dans cet état, le produit est très peu soluble dans l'eau, qu'il colore cependant d'une façon très-intense en rouge violacé avec fluorescence jaune. La solution, portée à l'ébullition, se décolore en précipitant des flocons légèrement teintés de violet. La coloration reparait par addition d'acide. La solution est également décolorée par les alcalis, même très dilués, avec précipitation de la base sous forme de flocons presque incolores.

Pour avoir cette dernière, on dissout le chlorhydrate dans l'eau chaude acidulée à HCl et précipite par l'ammoniaque. La base, filtrée et séchée, est cristallisée dans le toluène, ou mieux, dans le benzène. Il est assez difficile d'obtenir un produit suffisamment pur pour l'analyser ; en effet, nos premiers dosages d'azote nous donnaient des résultats beaucoup trop forts, correspondant presque à la formule



Sulfate. — Mêmes propriétés que le chlorhydrate.

Saccharéine du diméthylmétamidophénol. — Cette saccharéine s'obtient au moyen diméthylmétamidophénol de la même manière que le produit précédent. Ses propriétés sont tout à fait analogues.

Saccharéine du monoéthylmétamidophénol. — Elle s'obtient également de la même manière que les précédentes au moyen du monoéthylmétamidophénol. Ses propriétés chimiques sont analogues, mais la couleur de ses solutions est bien plus jaune. Elle a la propriété de teindre le coton sans mordant. Traitée par l'anhydride acétique, elle donne un dérivé acétylé incolore.

Saccharéine du monophénylmétamidophénol (métoxydiphénylamine). — Ce colorant s'obtient comme les précédents. Ses sels sont insolubles dans l'eau. Ils se dissolvent dans l'alcool avec une coloration violet-rouge.

III. — Action de l'anhydride acétique sur la saccharéine du diéthyl-métamidophénol.

Acétyl-tétraéthyl-métamidophénol-saccharéine. — 5 gr. de base de saccharéine sont chauffés pendant quelques heures avec 20 gr. d'anhydride acétique à l'ébullition de ce dernier. On chasse l'excès d'anhydride par distillation dans le vide. Il reste une poudre cristalline presque incolore, que l'on purifie par cristallisation dans l'acétone. A l'état pur, le produit est incolore et fond à 230-232°.

Il se dissout facilement à chaud dans l'eau acidulée et ses sels cristallisent facilement des solutions assez concentrées en cristaux verts à reflets métalliques.

Ces derniers se dissolvent assez facilement dans l'eau en rouge violacé fluorescent. Contrairement à la saccharéine non acétylée, ces solutions ne se décolorent pas, même par ébullition prolongée. Elles ne sont également pas décolorées par les alcalis.

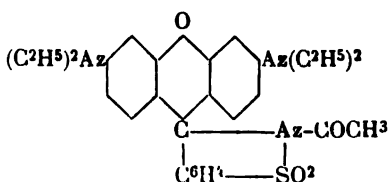
La base est très soluble dans le benzène et presque insoluble dans la ligroïne, soluble dans l'alcool, le chloroforme et l'éther. Les solutions dans l'alcool et le chloroforme sont fortement colorées en rouge, celles dans la ligroïne et l'éther, presque incolores.

Le produit cristallisé dans l'acétone, a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	0,2260	donnent	0 ^{gr} ,5562 CO ²	et	0 ^{gr} ,1447 H ² O.
II.	0,1681	—	0 ^{gr} ,4147	—	0 ^{gr} ,2067 —
III.	0,1886	—	15 ^{cc} ,3 Az	à	11°,5 et 714 ^{mm} .
IV.	0,1749	—	14 ^{cc} ,0	—	11°,5 —

	Calculé pour $C^{50}H^{50}O^1AzS.$	Trouvé.			
		I.	II.	III.	IV.
C 0/0.....	67.05	67.12	67.28	"	"
H 0/0.....	6.36	7.11	7.06	"	"
Az 0/0.....	8.00	"	"	9.04	8.92

Malgré une teneur trop forte en azote, provenant probablement d'une impureté du produit, toutes les propriétés du corps concordent à faire admettre la formule de constitution :



Comme nous avons dit, le corps ne se laisse pas facilement saponifier; l'ébullition avec une solution aqueuse d'alcali ne le modifie pas. Par contre, il est décomposé par l'ébullition prolongée avec une solution alcoolique de soude caustique. La coloration rouge passe d'abord à un violet bleu très intense (comme les rhodamines), qui disparaît peu à peu. Si on dilue alors avec de l'eau, la base de la saccharéine non acétylée précipite intégralement.

IV. — *Ethylation de la saccharéine du diéthylmétamidophénol.*

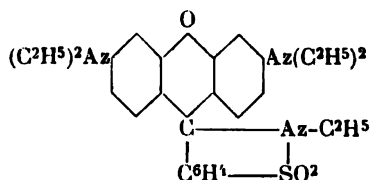
10 gr. de base sont mis en suspension dans 70 cc. d'alcool absolu. On ajoute une solution de 0^{gr},5 de sodium dans 20 cc. d'alcool absolu. La base se dissout entièrement dans la liqueur alcaline. Le tout est chauffé pendant 5 h. à 160° avec 5 gr. iodure d'éthyle. Le produit de la réaction est versé dans l'eau et traité à l'ammoniaque pour mettre en liberté la base que l'on purifie par cristallisation répétée dans l'alcool. A l'état pur, elle est incolore et fond à 220-222°. Elle est peu soluble dans l'éther et très soluble dans la benzine, peu soluble dans l'alcool.

L'analyse nous a donné :

I.	0,1865	donnent	0 ^{gr} ,4709	CO ²	et	0 ^{gr} ,1144	H ² O.
II.	0,2497	—	0 ^{gr} ,6301	—	0 ^{gr} ,1568	—	
III.	0,1706	—	13 ^{cc} ,9	Azote à 12° et 714 ^{mm} .			
IV.	0,2059	—	16 ^{cc} ,7	—	12°	—	

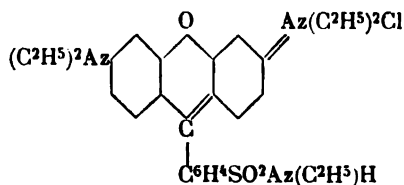
	Calculé pour $C^{10}H^{23}O^2Az^2S$.	Trouvé.			
		I.	II.	III.	IV.
C 0/0.....	68.91	68.86	68.82	"	"
H 0/0.....	6.93	6.82	6.98	"	"
Az 0/0.....	8.31	"	"	9.06	9.01

La formule de constitution est donc probablement la suivante :



Ce dérivé éthylié a des propriétés tout à fait analogues à la saccharéine elle-même. Ses sels sont aussi peu stables et sont décolorés par simple ébullition de leurs solutions aqueuses, ainsi que par addition d'alcalis, même très dilués. Il semble donc que ce soit l'introduction du groupe acétylé qui donne à la saccharéine la solidité aux alcalis.

Nous avons essayé, mais sans résultat, d'introduire un groupe acétylé dans la saccharéine éthyliée. En effet, on pourrait admettre comme formule de constitution de ce dernier corps à l'état de sel :



Il y aurait alors possibilité d'introduire un groupe acétylé. Le fait que le dérivé éthylié n'est pas modifié par ébullition avec l'anhydride acétique, parle en faveur de la première formule. Nous sommes donc obligés de l'admettre, quoiqu'elle soit en contradiction avec les idées généralement admises actuellement sur la constitution des colorants du triphénylméthane. Les matières colorantes que nous avons dénommées saccharéines, se prêtent, grâce au groupe sulfimide, à des réactions multiples, que nous étudions en ce moment et dont plusieurs ont déjà donné des résultats indus-

triels. Nous avons réussi également à transformer intégralement le groupe $-SO^2NH-$ en groupe sulfonique SO^2H et nous sommes arrivés à des colorants de propriétés très différentes des saccharéines dont ils dérivent. Ces recherches feront l'objet d'une prochaine communication.

N° 139. — De l'isomérisie de la pilocarpidine avec la pilocarpine ;
par **MM. A. PETIT** et **M. POLONOVSKI**.

Nos recherches sur la pilocarpine et la pilocarpidine, publiées récemment (1), nous ont conduits à mettre en doute la formule de la pilocarpidine actuellement adoptée et à conclure à la probabilité d'une isomérisie de ces deux alcaloïdes. Pour vérifier cette hypothèse, nous nous sommes attachés spécialement à l'étude du processus de la transformation de la pilocarpine en pilocarpidine, espérant par cette étude arriver à résoudre la question de la formule même de la pilocarpidine. Il s'agissait surtout de rechercher si la transformation était réellement accompagnée de la production d'alcool méthylique, comme le prétendent Hardy et Calmels et les autres chimistes qui se sont occupés de la question. Deux expériences ont suffi pour nous éclairer sur ce point et pour nous démontrer que la transformation de la pilocarpine en pilocarpidine se fait intramoléculairement sans départ d'alcool méthylique ni d'aucun autre groupe de la molécule de la pilocarpine.

Transformation de la pilocarpine au moyen de la soude caustique. — Nous avons trouvé que la solution de soude dans l'eau, comme l'éthylate de sodium, produit la transformation de la pilocarpine, mais d'une façon plus lente. Nous avons donc fait un essai de transformation dans ce milieu, afin de pouvoir ensuite rechercher dans la solution l'alcool méthylique qui aurait pu se former. Après avoir fait bouillir au réfrigérant ascendant un sel de pilocarpine avec un excès d'une solution diluée de soude, nous avons renversé le réfrigérant et nous avons distillé les $\frac{3}{4}$ de la solution. Bien que la plus grande partie de la pilocarpine eût été transformée, il nous a été impossible de déceler dans le liquide distillé la moindre trace d'alcool méthylique. *Il n'y a donc pas élimination d'un groupe méthyle pendant la transformation de la pilocarpine en pilocarpidine.*

L'expérience suivante est encore plus décisive.

Transformation de la pilocarpine par la fusion de son chlorhy-

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 17, p.

drate. — Le chlorhydrate de pilocarpine, maintenu pendant quelques instants en état de fusion, se convertit entièrement en chlorhydrate de pilocarpidine. Cette expérience étant fondamentale et d'une importance capitale pour la question de l'isomérisation de la pilocarpidine avec la pilocarpine, nous tenons à donner les détails de l'opération.

10 gr. de chlorhydrate de pilocarpine (point de fusion 200° et $[\alpha]_D = +91^{\circ}$) préalablement desséchés à 130° ont été introduits dans un petit ballon taré, et le tout a été placé dans un bain d'huile à 200° ; le chlorhydrate entre tranquillement en fusion; on ne remarque ni boursofflement ni dégagement de gaz ou de vapeurs; le liquide se colore à peine. Après avoir maintenu la masse fondue pendant $1/4$ d'heure à une température voisine de 200° , nous avons laissé lentement refroidir. A 130° , le liquide se solidifie et, si l'on recommence à chauffer, la masse fond entre 150 et 155° .

Le ballon, pesé après refroidissement complet, accusait une perte de $0^{\text{r}},002$. Un examen ultérieur du produit contenu dans le ballon nous a démontré qu'il était uniquement formé par du chlorhydrate de pilocarpidine pur. Le produit, pris en masse, fond entre 150° et 155° ; il se dissout sans trouble dans l'eau. Recristallisé dans l'alcool à 95 0/0, il accuse les points de fusion exacts du chlorhydrate de pilocarpidine : 124° à l'état d'hydrate et $160-161^{\circ}$ à l'état anhydre; son pouvoir rotatoire est exactement $[\alpha]_D = +38^{\circ},5$ (ou $= +37^{\circ},5$ pour l'hydrate), et il donne avec le chlorure d'or les deux chloraurates caractéristiques ayant pour points de fusion 160° et 190° .

De cette expérience il se dégage la conclusion nette que la transformation de la pilocarpine en pilocarpidine s'accomplit sans saponification, sans hydratation ni déshydratation et sans addition ou perte d'aucun autre groupe, mais qu'elle est une simple modification de la molécule, due à l'action de la chaleur. La pilocarpidine, formée de toutes pièces de la pilocarpine sans changement de poids, ne peut donc avoir un autre poids moléculaire que la pilocarpine elle-même, ou, en d'autres termes, *ne peut être que son isomère*.

Quelle est la nature de cette isomérisation? Migration d'un élément ou d'un groupe dans la molécule? Polymérisation ou translation stéréochimique? Les faits ne nous autorisent encore à émettre aucune hypothèse. Cependant la facilité et la simplicité de la transformation paraît indiquer un cas d'isomérisation stéréochimique comme celui de l'atropine et de l'hyosciamine de l'ecgonine droite et gauche et de tant d'autres alcaloïdes.

* * *

Nous venons de prendre connaissance d'un travail de M. Merck sur la pilocarpidine, publié en février 1897 dans ses Annales. Lors de notre première publication, nous ne connaissions pas ce travail en entier ; nous n'en possédions que quelques extraits cités par le *Pharmaceutical Journal*. Dans sa note, Merck maintient intégralement l'ancienne formule $C^{10}H^{14}Az^2O^2$ de la pilocarpidine, en se basant sur de nouvelles analyses du chloroaurate et du chloroplatinate qu'il a faites sur des produits purifiés. Nous sommes persuadés qu'après avoir pris connaissance de notre premier mémoire et des résultats que nous venons de relater dans cette note, M. Merck se convaincra que, pas plus que Harnack, Hardy et Calmels, il n'a eu entre les mains la pilocarpidine pure. Nous en avons pour preuves les points de fusion de son chloroaurate (125° au lieu de 190°) et de son chloroplatinate ($183-190^\circ$ au lieu de 224°), ainsi que le pouvoir rotatoire du chlorhydrate qu'il trouve égal à $[\alpha]_D = +72^\circ$ au lieu de $+37^\circ,5$ qui est le véritable pouvoir rotatoire du chlorhydrate de pilocarpidine.

Nous sommes cependant d'accord avec M. Merck en ce qui concerne l'insolubilité des sels de pilocarpidine dans un excès de chlorure d'or.

Chloroplatinates de pilocarpine et de pilocarpidine. — Ayant été amenés, dans le but de vérifier les indications de la note citée ci-dessus, à préparer les chloroplatinates de pilocarpine et de pilocarpidine, nous indiquerons brièvement leurs caractères.

Le chloroplatinate de pilocarpine s'obtient sous forme d'un précipité cristallin de couleur jaune clair. Il cristallise dans l'eau bouillante en très grandes lamelles orange, facilement solubles dans l'eau bouillante et difficilement solubles dans l'eau froide. Dans l'eau à 23° , sa solubilité est de $0^{\text{gr}},80$ par 100 cc.

Le chloroplatinate de pilocarpidine ne renferme pas d'eau de cristallisation. Il noircit vers 210° et fond vers 213° . $1^{\text{gr}},515$ de cette substance ont fourni $0^{\text{gr}},3545$ de platine ; ou en centièmes : Pt, 23,40 ; calculé pour $(C^{11}H^{16}Az^2O^2HCl)^2PtCl^4$; Pt, 23,45.

Le chloroplatinate de pilocarpidine présente la même forme cristalline que le précédent, mais il est beaucoup moins soluble dans l'eau bouillante et moitié moins soluble dans l'eau froide. Sa solubilité dans l'eau à 23° est de $0^{\text{gr}},40$ par 100 cc. Il est également anhydre.

1^{er},54 desséchés à 130° jusqu'à poids constant n'ont perdu que 0^{er},002 d'humidité (Hardy et Calmels indiquent pour ce sel tantôt 1 molécule, tant 1 1/2 molécule d'eau de cristallisation; Merck le décrit également comme hydraté). Son point de fusion est entre 222° et 224° (d'après Harnack il serait de 130° et d'après Merck de 183-190°).

Le dosage du platine a donné les mêmes chiffres que ceux obtenus avec le chlorhydrate de pilocarpine. 1^{er},547 de substance ont donné 0^{er},3635 de platine; ou en centièmes: Pt, 23,50; calculé pour (C¹¹H¹⁶Az³O³.HCl)³PtCl⁴; Pt, 23,45.

N° 140. — Sur une action oxydante du camphre α -monochloré; par M. H. VITTENET.

En faisant réagir les amines aromatiques sur le camphre α -monochloré, dans le but de réaliser des combinaisons, nous n'avons obtenu en grande partie que des produits de décomposition mal définis; mais nous n'avons pas été peu surpris de constater, avec certaines de ces bases, la formation de matières colorantes que l'on obtient ordinairement par action directe des oxydants. Il nous a paru intéressant de le signaler.

C'est ainsi qu'avec la toluidine (1.2), ou un mélange de xyloidine (1.3) et d'aniline, molécule pour molécule, nous avons obtenu la fuchsine; qu'avec la diphenylamine nous avons eu le bleu de diphenylamine; qu'avec la naphthylamine (α), nous avons eu la naphtaméine. Toutefois les rendements sont très faibles et n'ont, bien entendu, qu'un intérêt théorique. Nous avons opéré, en chauffant pendant 4 h. à 200°, molécule pour molécule, le camphre α -monochloré et la base aromatique.

En reprenant ensuite par l'eau bouillante ou par l'alcool à 93°, suivant la solubilité du produit formé, on obtient une solution des colorants correspondants avec tous leurs caractères. On constate constamment dans la réaction la formation d'eau et de chlorhydrate de bases.

Il est donc logique d'admettre que le camphre α -monochloré intervient comme agent d'oxydation par son CO cétonique, réaction assez imprévue. Dans tous les cas, le camphre ordinaire ne donne rien dans les mêmes conditions.

(Travail fait au laboratoire de M. le professeur Cazeneuve, à la Faculté de médecine de Lyon.)

N° 141. — Sur le dosage alcalimétrique des métaux. Dosage du mercure ; par M. H. LESCOEUR.

I. — Mercure au maximum.

1. On a dissous 27^{gr},10 de sublimé corrosif, qu'on a étendu à 1 litre.

Emploi de la phtaléine. — Quand on verse l'alcali décime, en présence de la phtaléine, dans 10 cc. de la solution mercurique ci-dessus, on observe dès le quinzième centimètre cube environ, par conséquent longtemps avant la précipitation totale, une légère coloration du milieu. Ce phénomène n'est point dû à la solubilité de l'oxyde de mercure, car il se montrerait alors dès le commencement de la précipitation, mais à l'existence d'un équilibre entre deux réactions antagonistes :



La seconde ne se produit qu'à partir de l'existence dans la solution d'une certaine proportion de chlorure alcalin relativement à la proportion d'oxyde mercurique. Elle correspond sans doute à la formation d'une quantité d'alcali très petite et parfaitement négligeable au point de vue pondéral.

Pourtant la présence de cette trace d'alcali suffit pour enlever toute sûreté au virage de la phtaléine, observé, soit directement en versant l'alcali dans la solution mercurique, soit en retour en versant d'emblée un excès d'alcali et revenant ensuite à la décoloration par l'acide décime (1).

2. *Mais si l'on fait précéder cette dernière opération d'une filtration, de façon à séparer l'oxyde mercurique, cause de l'incertitude, le virage reprend toute sa netteté.* — On devra, dans la

(1) Ce n'est pas qu'il ne soit possible d'opérer par ce dernier procédé. La liqueur rouge écarlate passe au jaune, mais redevient rose pâle au bout d'un instant. Avec de l'habitude et après quelques tâtonnements, on arrive à saisir le virage. On a ainsi trouvé pour la valeur de la solution mercurique préparée plus haut :

	Soude N/10.	Baryte N/10.
	cc	cc
Troisième essai.....	19,6	19,6
Quatrième essai.....	19,8	19,5
Cinquième essai.....	19,8	19,4
Sixième essai.....	19,8	19,6

pratique, tenir compte de l'acide carbonique de l'air fixé par l'alcali en excès pendant la filtration. On sait que l'on doit, en pareil cas, ne point s'arrêter dans l'addition d'acide décime à la décoloration de la phtaléine, mais en ajouter encore quelques centimètres cubes, faire bouillir et revenir au rose par l'alcali.

On prend en définitive, pour la valeur du composé mercurique en degrés volumétriques (dixièmes d'équivalent), le volume total de l'alcali N/10 diminué du volume de l'acide N/10 employé.

On a ainsi trouvé pour valeur de 10 cc. de la liqueur mercurique préparée plus haut :

	Sonde N/10.
Filtration faite à chaud.....	20,0 ^{cc}
— à chaud.....	20,1
— à froid.....	19,8
— à froid.....	19,8

3. *Cas des solutions centimes.* — La réaction antagoniste (2) ne paraît plus avoir lieu dans les solutions très étendues. Dans ce cas, on observe sans erreur le virage de la phtaléine, soit directement en versant l'alcali, soit en retour en revenant par l'acide décime à la décoloration, après avoir versé d'emblée un excès d'alcali, sans filtration. Il ne se fait d'ailleurs aucun précipité.

On a ainsi trouvé, avec une liqueur centime de chlorure mercurique pour sa valeur en alcali décime :

	Directement.	Par retour.
Pour 10 centimètres cubes.....	1,9 ^{cc}	1,9 ^{cc}
Pour 20 —	3,9	3,9
Pour 50 —	9,8	9,9
Pour 100 —	"	19,9

4. *Emploi de l'héliantine.* — Il semble indifférent en théorie d'employer l'héliantine au lieu de la phtaléine pour apprécier, après filtration, l'alcali versé en excès. En fait, l'usage de cet indicateur donne ici de mauvais résultats. On trouve avec lui pour valeur en alcali N/10 de 10 cc. de la solution mercurique décime :

Filtration faite à froid.....	19,5 ^{cc}
— à chaud.....	14,8

La cause d'erreur se trouve dans la solubilité de l'oxyde mercurique dans la solution de chlorure alcalin, surtout à chaud. La pré-

sence de cet oxyde n'influence pas le virage de la phtaléine, mais elle modifie les indications de l'héliantine qui ne vire qu'après saturation, non seulement de l'alcali libre, mais aussi de l'oxyde mercurique.

Pour la même raison, on ne peut appliquer aux sels mercuriques la méthode qui consiste à précipiter l'oxyde par un alcali, à la redissoudre par un volume connu d'acide titré en excès et à mesurer l'excès de ce dernier par l'alcali titré en présence d'héliantine. L'oxyde mercurique passe toujours dans les eaux de lavage, ce qui donne lieu à des déficits qui peuvent être importants.

L'emploi de l'héliantine pour doser un acide minéral libre existant dans une solution avec le sublimé, ne présente aucune particularité. Son virage est fort net et les résultats qu'il fournit sont très concordants.

5. Cas des sels mercuriques autres que le chlorure. — Les sels mercuriques proprement dits, nitrates et sulfates, ne peuvent exister en dissolution en l'absence d'acide libre. Leur titrage par alcalimétrie comporte donc toujours l'emploi des deux indicateurs.

Le virage de la phtaléine est très net dans ce cas; mais le virage de l'héliantine est complètement obscur. Par l'addition de l'acide, il se produit, en effet, des sels basiques qui se précipitent en mettant en liberté l'acide correspondant.

On évite cette difficulté en ajoutant un excès d'une solution neutre de chlorure de sodium. En présence de ce sel, le virage de l'héliantine reprend son entière netteté.

Au contraire, la présence du sel marin altère les indications de la phtaléine. Nous en avons déjà indiqué la cause.

On fera donc deux opérations séparées : l'une, avec du sel marin et l'héliantine, donnera l'acide libre; l'autre, sans addition de sel et avec la phtaléine, donnera la somme de l'acide libre et du sel mercurique.

On a dissous 20 gr. de mercure dans l'acide nitrique à l'ébullition et l'on a chauffé jusqu'à cessation des vapeurs nitreuses. On a étendu à 1 litre.

10 cc. mélangés de sel marin ont exigé pour le virage de l'hélianthine :

	Soude N/10.
Premier essai.....	7,0 ^{cc}
Second essai.....	6,9
Troisième essai.....	7,0
Quatrième essai.....	7,0

10 cc. de la même solution, non mélangés de sel, ont exigé pour le virage de la phtaléine :

	Virage direct.	Virage en retour.
Premier essai	26,5 ^{cc}	26,4 ^{cc}
Second essai	26,4	26,4
Troisième essai	26,3	26,4

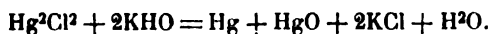
soit :

Acide nitrique libre..	7,0 ^{cc}
Nitrate mercurique	19,4
Somme	26,4

pour la valeur respective des deux produits exprimés en centimètres cubes de soude décime.

II. — Mercure au minimum.

6. Les sels de mercure au minimum sont décomposés par l'ébullition avec une solution alcaline en mercure et en oxyde mercurique



Leur dosage se ramène donc au cas précédent.

La séparation du mercure au minimum s'opère également sans difficulté en utilisant la propriété du chlorure mercurieux d'être insoluble.

III

7. *Application. Essai rapide de la liqueur de Van Swieten.* — 50 cc. de liqueur de Van Swieten du commerce sont portés à l'ébullition pour chasser l'alcool, puis étendus d'eau. On ajoute 2 gouttes de phtaléine et l'on fait couler la soude décime. On observe la production de la teinte rose (virage direct).

Ensuite on continue à ajouter un excès d'alcali, en tout 10 cc., et l'on revient à la neutralité par l'acide chlorhydrique décime. On observe la décoloration (virage en retour). Le volume d'alcali N/10, qui correspond à ce dernier, s'obtient en retranchant du volume d'alcali total le volume d'acide employé.

On a trouvé ainsi :

	Premier essai.	Second essai.
Virage direct.....	3,6 ^{cc}	3,6 ^{cc}
Virage en retour	3,7	3,6

On sait que la liqueur de Van Swieten doit contenir un gramme de chlorure mercurique par litre, ce qui correspondrait à 3^{cc},7 de soude décime pour l'essai actuel.

8. Application. Essai du calomel. — On prend 0,2355 du produit commercial et on le place dans un petit ballon avec 20 cc. de soude décime. On fait bouillir assez longuement pour qu'aucune partie n'échappe à l'attaque. On filtre, on lave et on étend. On titre ensuite par la phtaléine et l'acide chlorhydrique décime, en ayant soin de dépasser le virage et de revenir par la soude N/10 après ébullition, pour annuler l'erreur provenant de l'acide carbonique atmosphérique.

On a ainsi trouvé :

Premier essai.....	^{cc} 9,8
Second essai.....	9,85

9. Application. Analyse d'un mélange contenant un acide en partie libre, en partie à l'état de sel mercurieux et mercurique. — On a pris 200 cc. d'une liqueur décime de nitrate mercurique et on y a joint 20 gr. de mercure métallique. On a fait l'analyse après 15 jours.

Dosage de l'acide libre. — 10 cc. additionnés d'un excès d'une solution de sel marin sont titrés par la soude N/10 et l'héliantine. On a trouvé :

Premier essai.....	^{cc} 6,5
Second essai.....	6,5

Dosage du sel mercurieux. — 10 cc. sont précipités par l'acide chlorhydrique. Le précipité recueilli, lavé, est placé avec son filtre dans un petit ballon et bouilli avec 30 cc. de soude décime. On refroidit et l'on filtre. On titre ensuite avec la phtaléine en employant les précautions indiquées plus haut. On a ainsi trouvé pour valeur du sel mercurieux en soude décime :

Premier essai.....	^{cc} 14,6
Second essai.....	14,6

Dosage de la somme de l'acide libre et des sels de mercure. — On a pris 10 cc. de la liqueur. On y a ajouté 30 cc. de soude décime et l'on est revenu à la neutralité par l'acide N/10 en présence

de la phtaléine. On a ainsi trouvé pour la valeur en soude N/10 de la somme de l'acide libre et des sels :

Premier essai.....	26,6 ^{cc}
Second essai.....	26,6

En résumé, la composition du mélange est la suivante :

Acide libre.....	6,5 ^{cc}
Sel mercurieux.....	14,5
Sel mercurique (par diff.).....	5,6
Somme trouvée.....	16,6

10. Application. Dosage alcalimétrique du chlore des chlorures.

— On prend 10 cc. de la solution décinormale de chlorure de sodium; on précipite par le nitrate mercurieux. On recueille le précipité qu'on lave d'abord à l'eau froide aiguisée d'acide nitrique (pour dissoudre les sels basiques s'il s'en est fait), puis à l'eau pure à froid et à chaud.

On met alors le précipité et son filtre dans un ballon avec 20 cc. de soude décime. On fait bouillir quelque temps. On refroidit, on filtre, on lave et l'on titre à la phtaléine avec les précautions précédemment indiquées. On a ainsi trouvé :

Premier essai.....	9,5 ^{cc}
Second essai.....	9,6
Troisième essai.....	9,6

11. Application. Dosage alcalimétrique des chlorures contenus dans une eau. — Le dosage volumétrique du chlore par la solution titrée d'argent suivant Mohr semble répondre à tous les besoins. Mais il nécessite l'emploi de liqueurs spéciales et exige, en général, quand il s'agit d'une eau, son évaporation préalable à un petit volume.

On peut opérer rapidement et sans autres solutions titrées que les liqueurs alcalimétriques, en précipitant par le nitrate mercurieux, recueillant le chlorure mercurieux formé et le dosant ainsi que cela vient d'être indiqué pour le titrage du calomel.

Pour obtenir de bons résultats, il importe d'opérer comme il suit : faire la précipitation en présence d'une certaine quantité d'acide nitrique libre pour éviter les sels basiques. Recueillir sans tarder le précipité formé et le laver sur le filtre, d'abord avec de l'eau aiguisée d'acide nitrique, puis avec de l'eau distillée pure. Le

séjour prolongé du précipité au contact de la solution nitrique doit être évité. Il occasionne toujours un déficit dans le chlorure trouvé.

C'est ainsi qu'on a trouvé, pour la contenance en chlorures de l'eau d'Emmerin :

Chlore dosé en poids.....	22,0 ^{mgr}
Chlore dosé suivant Mohr :	
5 ^{cc} ,6 de nitrate d'argent N/10.....	19,9
5 ^{cc} ,7 — — — — —	20,2
Chlore précipité à l'état de chlore mercurieux, valeur en soude décime :	
6 ^{cc} ,1.....	21,7
6 ^{cc} ,0.....	21,3

12. Application. Dosage des chlorures dans l'urine. — La même méthode peut, sans modification, être employée au dosage des chlorures dans l'urine. 10 cc. d'une urine ont été ainsi précipités et ont fourni une quantité de chlorure mercurieux équivalente à 19^{cc},4 de soude N/10.

Une opération simultanée faite par la méthode de Mohr sur 10 cc. de la même urine, conduisait à 19^{cc},3 pour la valeur de chlore exprimée en solution décime d'argent, résultats presque identiques. Mais cette dernière méthode exige, comme on sait, l'évaporation de l'urine et sa calcination avec du nitre. Elle ne peut donc fournir des résultats immédiats comme le fait la première.

**N° 142. — Étude chimique sur la dégénérescence des *Cattleya* ;
par MM. Alex. HÉBERT et G. TRUFFAUT (1).**

Les amateurs et les cultivateurs d'Orchidées ont depuis longtemps constaté qu'un grand nombre de genres de ces belles plantes exploitées pour leurs fleurs semblent absolument rebelles à l'acclimatement définitif et à une parfaite croissance dans nos serres. En général, après une courte période de vigueur exubérante, ces plantes, malgré les soins cultureux qui leur sont prodigués, voient leur activité végétative décroître ; elles fleurissent de plus en plus difficilement, languissent pendant quelque temps et finissent par périr.

Nous avons pensé que l'analyse chimique, qui nous avait déjà

fourni de bonnes indications dans le cas des *Cyclamens* (1), pourrait encore nous renseigner sur les causes de la dégénérescence des Orchidées et sur les moyens d'y remédier. C'est dans cet ordre d'idées que nous avons étudié spécialement les *Cattleya*.

Ces végétaux monocotylédons, de la famille des Orchidées, groupe des Epidendrées, sont originaires de l'Amérique du Sud. Ce sont des plantes épiphytes, vivaces, à rhizomes produisant chaque année des tiges monophylles, se transformant en pseudobulbes de réserves et n'ayant chacun qu'une floraison de six fleurs au maximum. Ces Orchidées se reproduisent naturellement par graines et artificiellement par sectionnement ; elles fleurissent tous les ans en octobre ou en novembre ; le repos est indispensable avant la floraison.

On les cultive en serre dans un mélange de racines de fougères (*polypodium vulgare*) et de mousse (*sphagnum*), très peu nutritif et qui joue le rôle de soutien.

Les horticulteurs auraient grand intérêt à pouvoir multiplier ces plantes d'importation et à les conserver dans de bonnes conditions. Si elles continuaient à vivre avec une vigueur semblable à celle qu'elles présentent pendant leurs deux ou trois premières années de culture, il n'y aurait qu'à les diviser pour en accroître le nombre et les importations si coûteuses deviendraient inutiles. Mais, en pratique, il n'en est pas ainsi, les *Cattleya* deviennent moins vigoureux et les divisions ne réussissent pas ; au bout de six ou sept ans même, les plantes ne donnent plus de fleurs marchandes.

On ne peut guère supposer que la dégénérescence ait une cause physique, car on tente de reproduire dans les serres les conditions de ventilation, d'humidité, d'ombrage et de température que les végétaux subissent à l'état naturel. Il ne restait probable que le fait d'une alimentation défectueuse qui amènerait une modification dans la composition chimique et qui aurait pour effet, après quelque temps, d'affaiblir les plantes et de les empêcher de donner des fleurs. Il fallait, pour vérifier cette hypothèse, effectuer l'analyse des plantes normales à l'état de nature, et celle de ces mêmes végétaux dégénérés, et constater si la différence de composition chimique était sensible ; on aurait vraisemblablement du même coup l'indication de la nature des engrais à ajouter pour maintenir les *Cattleya* dans un état de culture satisfaisant, sinon prospère.

Nos premières recherches à cet égard datent de 1891 et ont porté

(1) Étude physiologique des *Cyclamens* (C. R., t. 122, p. 1212 ; Bull. Soc. chim., 3^e série, t. 15, p. 850).

sur les *Cattleya labiata autumnalis*. Nous avons déterminé à ce moment la composition des plantes arrivant du Brésil, aussitôt que les bulbes eurent repris leur turgescence normale. Deux années après, nous analysions les nouveaux bulbes produits; enfin au mois de février dernier, nous faisons les mêmes expériences sur ces mêmes *Cattleya* importés en 1891, en choisissant les plantes offrant au maximum toutes les manifestations extérieures de la dégénérescence. Une période de six années de culture avait été suffisante pour amener un certain nombre de plantes à un état tel que leur exploitation ultérieure semble peu profitable.

Voici les résultats de ces trois séries d'analyses :

	1891.	1892.	1897.
<i>Pour 100 de matière normale.</i>			
Matière sèche.....	9.121	8.071	6.000
Matières minérales.....	0.410	0.629	0.322
<i>Pour 100 de matière sèche.</i>			
Azote.....	1.208	1.140	0.870
Matières minérales.....	4.530	7.800	5.425
<i>Composition centésimale des cendres.</i>			
Silice.....	3.00	10.460	7.80
Chlore.....	"	"	3.36
Acide sulfurique.....	"	"	5.55
Acide phosphorique.....	1.92	5.82	2.01
Oxyde de fer et alumine.....	0.20	0.20	3.38
Chaux.....	38.00	30.52	27.07
Magnésie.....	7.04	8.05	4.60
Potasse.....	25.003	25.14	11.46
Soude.....	"	"	1.10
Oxyde de manganèse.....	traces	traces	"

On constate dans les trois séries d'analyses des différences de composition très importantes. On peut d'ailleurs encore mieux s'en rendre compte par le tableau suivant dans lequel les chiffres ci-dessus sont rapportés à un kilogramme de matière végétale normale, feuilles, bulbes, rhizomes et racines compris.

	1891.	1893.	1897.
	gr	gr	gr
Eau.....	908,79	919,29	939,03
Matière sèche.....	91,21	80,71	60,97
Azote.....	1,10	0,919	0,511
Cendres.....	4,15	6,290	3,254
Silice.....	0,124	0,657	0,2535
Chlore.....	»	»	0,1092
Acide sulfurique.....	»	»	0,1803
Acide phosphorique.....	0,080	0,366	0,0853
Oxyde de fer et alumine.....	0,008	0,012	0,1098
Chaux.....	1,580	1,919	0,8797
Magnésie.....	0,290	0,506	0,1495
Potasse.....	1,040	1,580	0,3724
Soude.....	»	»	0,0357
Oxyde de manganèse.....	traces	traces	»

L'examen des tableaux d'analyse montre nettement deux faits importants. Après deux années de culture, c'est-à-dire au moment où leur végétation est la plus belle dans nos serres, les *Cattleya* contiennent sensiblement plus de matières minérales que les plantes croissant à l'état de nature. La silice, la potasse, la chaux, la magnésie, l'oxyde de fer et surtout l'acide phosphorique y sont plus abondants. Par contre, la quantité de matière sèche totale et d'azote a diminué.

Les *Cattleya* dégénérés contiennent moins de matière sèche et d'azote que les deux premières séries de plantes étudiées. Ils renferment aussi moins de cendres, de potasse, de silice, de chaux, de magnésie, d'acide phosphorique, tandis que la soude, le chlore et l'acide sulfurique ont apparu en quantités notables.

La dégénérescence semble donc due à une diminution, dans les tissus, de l'azote, de la potasse, de la chaux, de la magnésie et de l'acide phosphorique. Les *Cattleya* étant cultivés, comme nous l'avons vu, dans un sol à peu près inerte (fibres végétales), celui-ci ne peut leur fournir les matières fertilisantes qui leur manquent.

Quant à la cause de l'appauvrissement des plantes, nous avons pensé à l'attribuer à la production des fleurs pour lesquelles sont exploités les *Cattleya*. Pour le vérifier, nous avons soumis à l'analyse les fleurs de ces végétaux. Elles présentent la composition centésimale suivante :

Eau.....	91,8 ^{gr}
Matière sèche.....	8,2
Azote.....	04

Cendres.....	0,967 ^{gr}
Silice.....	0,031
Chlore..	0,074
Acide sulfurique.....	0,017
Acide phosphorique.....	0,039
Oxyde de fer et alumine.....	0,009
Chaux.....	0,166
Magnésie.....	0,080
Potasse.....	0,315
Soude.....	traces
Oxyde de manganèse.....	"

On voit que les fleurs contiennent surtout de l'azote, de la chaux et de la potasse; il est, de plus, évident que quand ces fleurs sont fécondées, une portion encore plus importante de ces éléments ainsi que de l'acide phosphorique et de la magnésie sont utilisés pour la formation des graines. Il était intéressant de se rendre compte de l'importance totale des éléments soustraits aux réserves par la floraison d'une plante depuis son importation jusqu'au moment où la dégénérescence se manifeste.

D'après les notes que nous avons recueillies, nos échantillons de *Cattleya* pesaient en moyenne 850 à 860 grammes et leur production totale de fleurs a été de 30 par végétal; la production proportionnelle pour un kilogramme de plante serait au minimum de 35 fleurs, chacune pesant en moyenne 10 grammes. D'après ces chiffres, 1 kilogramme de *Cattleya* dégénérés aurait perdu du fait de la floraison les quantités suivantes des différents éléments fertilisants :

Eau.....	321,30 ^{gr}
Matière sèche.....	28,70
Azote.....	0,3640
Cendres.....	3,3840
Silice.....	0,1106
Chlore.....	0,2593
Acide sulfurique.....	0,0619
Acide phosphorique.....	0,1386
Oxyde de fer et alumine.....	0,0336
Chaux.....	0,5810
Magnésie.....	0,2800
Potasse.....	1,1025
Soude.....	traces

On peut voir par ces résultats que la floraison enlève surtout les principales substances qui précisément faisaient défaut dans les

Cattleya affaiblis : azote, acide phosphorique, chaux, magnésie et potasse.

La floraison est donc une des causes les plus importantes de la dégénérescence. La culture artificielle a ce désavantage sur la culture naturelle que l'on cherche à obtenir le plus grand nombre de fleurs possible et que l'on coupe ces fleurs pour la vente ou l'ornementation.

Dans la nature, au contraire, de nombreuses causes entravent la floraison et diminuent en tous cas ses effets. De plus, dans les pays d'origine, les *Cattleya* se trouvent dans des sols plus ou moins fertiles, mais qui, en tous cas, peuvent leur fournir une certaine proportion de matières fertilisantes. Enfin l'azote, qui paraît être si nécessaire à ce genre de plantes, leur est fourni par deux sources différentes : 1° par la formation d'acide nitrique dans l'air sous l'influence des effluves ou des décharges électriques et qui se trouve dissous par les pluies ; 2° par la facile nitrification des matières azotées du sol de ces contrées chaudes et humides.

En effet, les eaux de pluie des régions tropicales contiennent beaucoup plus d'azotate d'ammoniaque que les eaux pluviales des zones tempérées. Tandis qu'en Alsace, Boussingault a trouvé que l'eau de pluie contient 0^{mm},18 d'azote nitrique par litre, on en trouve à Caracas (Venezuela) 2^{mm},41. De plus, dans nos climats, il ne tombe annuellement que 0^m,53 de hauteur de pluie alors qu'il en tombe 2^m,50 environ dans les pays équatoriaux. De ce fait, 1 mètre de terrain reçoit par l'eau pluviale 6^{gr},025 d'azote nitrique par an tandis que la même surface n'en reçoit dans nos contrées que 0^{gr},4187.

Nous voyons donc maintenant les moyens d'entraver la dégénérescence des *Cattleya*. Si l'on peut laisser les fleurs se dessécher sur les plantes et ne les couper que quand elles sont parfaitement sèches, les végétaux s'affaiblissent moins vite. Dans le cas où il est nécessaire de couper les fleurs, il faut songer à modifier l'alimentation des plantes et à leur offrir artificiellement ce que nous ne pouvons naturellement leur assurer. Les aliments doivent leur être fournis du commencement de la période de croissance au moment de la maturation des réserves. Ils devront se composer d'un mélange de nitrates d'ammoniaque, de potasse, de chaux et de phosphate d'ammoniaque, ce dernier corps devant naturellement être distribué à part. La plus grande prudence devra être observée dans l'application de ces engrais qui devra être faite en arrosages à 0^{gr},3 de mélange par litre, à raison d'un arrosage par quinzaine. Des expériences faites depuis quelque temps dans

ce sens par M. Roman, à Périgueux et par M. Truffaut à Versailles laissent croire au succès de la méthode que nous préconisons ; l'utilité des applications de la chimie à l'horticulture serait ainsi une fois de plus démontrée (1).

(Travail fait au laboratoire des travaux pratiques de chimie de la Faculté de médecine de Paris.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Du rôle des peroxydes dans les oxydations lentes; A. BACH (*C. R.*, t. 124, p. 951; 3 mai 1897). — L'auteur cherche à montrer que la transformation de l'oxygène passif en oxygène actif peut s'effectuer par l'intermédiaire de peroxydes qui prennent naissance dans l'oxydation des matières facilement oxydables. Les peroxydes sont, pour l'auteur, des composés oxygénés caractérisés par la présence d'au moins un groupe -O-O-. La réaction caractéristique des peroxydes (détectée par l'emploi de trois réactifs : sulfate titanique, sulfate hypovanadeux, système bichromate de potassium, aniline, acide oxalique) a été obtenue après action plus ou moins prolongée de l'air, avec ou sans lumière, sur des métaux divers, des alcools, des aldéhydes, des acides organiques, des phénols, des composés basiques, des essences, des amides, des carbures, des alcaloïdes, etc. L'action oxydante des peroxydes s'appliquerait de même aux phénomènes d'oxydation qui se passent dans la profondeur des tissus animaux; les matières facilement oxydables qui prennent naissance dans le sang s'oxydant en présence d'un excès d'oxygène, forment des peroxydes qui oxydent les substances difficilement oxydables de la même façon que le peroxyde formé quand on fait passer de l'air dans un mélange d'essence de térébenthine et d'indigo, oxyde ce dernier.

Sur la chaleur dégagée dans l'addition du brome à quelques substances non saturées; W. LOUGUININE et IV. KABLUKOV (*C. R.*, t. 124, p. 1313; 8 juin 1897). — Les auteurs résument ainsi les résultats obtenus par eux dans le présent travail et

(1) Consulter, pour la partie horticole du sujet traité, le *Journal de la Société nationale d'horticulture* (mémoire du Congrès de 1897, p. 85).

dans un travail antérieur (*C. R.*, t. 116, p. 1197). Il se dégage, dans l'addition du brome aux substances suivantes : 1° diallyle 28057 ; 2° chlorure d'allyle 26821 ; 3° bromure d'allyle 26695 ; 4° alcool allylique 27732 ; 5° éther allylique 27017 ; 6° acétate d'allyle 28133 ; 7° alcool cinnamique 22321 ; 8° aldéhyde crotonique 19349 ; 9° oxyde de mésityle 20238. Les chaleurs d'addition de Br à l'alcool allylique et à ses dérivés (2, 3, 4, 5, 6) sont très voisines entre elles ; elles sont presque égales pour le chlorure et le bromure d'allyle. La substitution, dans l'alcool allylique, de H par C⁶H⁵ (alcool cinnamique), diminue notablement la chaleur d'addition de Br. La présence des groupes cétonique et aldéhydique (8 et 9) diminue d'une manière notable les chaleurs d'addition de Br.

G. ANDRÉ.

Action de la lumière sur les mélanges de gaz dont elle provoque la combinaison, en particulier sur les mélanges de chlore et d'hydrogène ; Armand GAUTIER et H. HÉLIER (*C. R.*, t. 124, p. 1128 ; 24 mai 1897). — Les auteurs ont opéré sur les gaz hydrogène et chlore purs et secs. Et d'abord ils ont voulu résoudre la question de savoir si $H + Cl$, emmagasinés à volumes égaux dans un gazomètre contenant de l'eau distillée bouillie qui était chassée par suite de l'introduction des gaz, se combinaient à l'obscurité absolue : or, cette combinaison n'a pas eu lieu, que les gaz fussent humides ou qu'ils fussent secs, même après une très longue conservation. Des tubes renfermant ce même mélange gazeux sec et pur, suspendus les uns à 4 mètres, les autres à 1 mètre d'une bougie (valant 1/10 de carcel), n'ont pas fourni traces de HCl, même après 10 jours.

G. ANDRÉ.

Action de la lumière sur les mélanges de chlore et d'hydrogène ; Armand GAUTIER et H. HÉLIER (*C. R.*, t. 124, p. 1267 ; 8 juin 1897). — *Influence de l'humidité sur la combinaison des gaz Cl et H.* Un ballon sec et un ballon humide de 1 litre de capacité, remplis du mélange $Cl + H$, puis exposés à la lumière diffuse du laboratoire durant une journée de novembre et par un temps couvert, ont fourni : le ballon sec 2,55 0/0 HCl, le ballon humide 60,03 0/0 HCl. Le ballon sec, rendu humide après introduction d'un peu d'eau, fut laissé pendant 10 heures à la lumière diffuse. Au bout de ce temps, il y avait 52,9 0/0 HCl formé. En plein air, au contact du rayonnement direct d'un soleil d'automne un peu embrumé, on obtient des résultats semblables : 6,7 0/0 HCl dans le ballon sec et 92,5 0/0 dans le ballon humide. Les auteurs expli-

quent cette action des gaz humides par les deux équations $\text{Cl}^2 + \text{H}^2\text{O} = \text{ClHO} + \text{HCl}$; $\text{ClHO} + 2\text{H} = \text{H}^2\text{O} + \text{HCl}$. — *Action de lumières étalonnées.* Les auteurs font usage d'une lampe dite à l'albocarbon à huit becs dans laquelle se brûle, à pression constante, du gaz ordinaire carburé dans de la naphthaline fondue. Cette lampe donne une lumière très égale répondant à 14,5 carcel. Les ballons sont suspendus à 1 mètre de la source lumineuse et soumis à son action pendant des temps variables. Dans ces conditions, la quantité de gaz $\text{H} + \text{Cl}$ secs qui se combinent ne dépasse pas, par heure, 2 à 3 0/0. Cette quantité va en croissant rapidement dès la première demi-heure si on opère au soleil, et dans les 4 à 5 premières heures à une lumière artificielle intense. Après avoir atteint son maximum, elle diminue sensiblement et tend vers zéro, à mesure que HCl formé augmente. Mais, même après un temps très long, le phénomène *ne se limite pas* et la combinaison tend à devenir complète. La présence d'un excès de Cl ou de H active beaucoup la réaction.

G. ANDRÉ.

Observations présentées à l'occasion de la communication de MM. A. Gautier et H. Hélier; BERTHELOT (C. R., t. 124, p. 1273; 8 juin 1897). — A propos de la communication de MM. Gautier et Hélier sur la combinaison de $\text{H}^2 + \text{O}$, M. Berthelot fait remarquer qu'il convient d'examiner, pour expliquer le phénomène, l'influence des parois des vases et celle des réactions qui se passent entre la matière même de ces parois et les produits de la combinaison gazeuse. Suivant les cas, il peut se former des hydrures avec l'hydrogène, des oxydes avec l'oxygène (cas des parois métalliques), ou bien il peut y avoir réaction entre la matière des parois et l'eau formée (cas des parois de verre ou de porcelaine). Dans ce derniers cas, l'énergie potentielle totale, exercée à la surface des vases, répond à la somme de la chaleur dégagée par l'union des deux gaz avec formation d'eau et de la chaleur dégagée par la réaction de cette eau sur les silicates alcalins des parois avec formation d'hydrosilicates : les deux réactions, formation d'eau et réaction de celle-ci sur le verre, sont simultanées, et il arrive souvent que l'addition d'une énergie complémentaire abaisse la température initiale d'une réaction chimique (Dulong et Thénard ont signalé l'influence de nombreux corps solides pour abaisser la température de combinaison de O avec H). L'équilibre déterminé par les réactions accomplies sur la paroi solide (principe des surfaces de séparation dans un système hétérogène établi par l'auteur) produit certaines réactions dont dépend la limitation du phénomène

dans les circonstances actuelles. Il s'agit ici d'une action de surfaces et non de masses.

G. ANDRÉ.

Réponse aux observations de M. Berthelot; Armand GAUTIER (*C. R.*, t. 124, p. 1276; 8 juin 1897). — M. Berthelot admet implicitement que la combinaison $H^2 + O$ se limite grâce à l'action des parois des vases : ceux-ci, formés de silicates, se transforment superficiellement en hydrates dont la tension limitée règle la quantité d'eau finale trouvée dans le gaz résiduel. Or, s'il se fait un hydrate ou un hydrosilicate dès 200° , c'est qu'il y a déjà formation d'eau à cette température et avant que l'eau *qui n'existait pas dans les gaz* ait pu réagir sur les parois. Puisqu'il se fait de l'eau, il faut qu'il y ait union de H^2 avec O à ces basses températures, en dehors de l'action spécifique des parois. De plus, si la tension de dissociation de l'hydrate hypothétique formé limitait le phénomène, cette tension dépendrait uniquement des températures; or, pour chaque température, la limite de combinaison varie avec les masses relatives de O et de H en présence. D'ailleurs, quels que soient les vases employés (porcelaines de Bayeux, de Berlin, verre, cristal, quartz fondu), on arrive à un phénomène de limitation sans qu'il soit possible d'invoquer la dissociation de H^2O à des températures inférieures au rouge.

G. ANDRÉ.

Action de l'eau sur le chlorure de phosphoryle; A. BESSON (*C. R.*, t. 124, p. 1099; 17 mai 1897). — Un courant lent d'air humide passant au travers de $POCl^3$ donne naissance aux chlorures de méta- et de pyrophosphoryle, accompagnés d'acide PO^4H^3 . Ces chlorures se forment encore dans l'action directe de l'eau, tombant goutte à goutte dans $POCl^3$ bien refroidi. En chauffant le produit de cette réaction au B.-M. pour chasser HCl, puis en vase clos à 100° , puis distillant sous pression réduite, il reste dans la cornue un mélange de PO^3Cl et de PO^4H^3 : le liquide qui a distillé renferme du chlorure de pyrophosphoryle $P^2O^3Cl^4$ souillé de $POCl^3$. Ce liquide, à 110° et sous une pression de 1 centimètre, laisse passer environ la moitié du produit indécomposé, accompagné de $POCl^3$; le reste se décompose en donnant $P^2O^3Cl^4 = POCl^3 + PO^3Cl$.

En résumé, l'action ménagée de l'eau sur PCl^3 , fournit, suivant les conditions de l'expérience, les termes suivants : $POCl^3$, $P^2O^3Cl^4$, PO^3Cl , PO^4H^3 .

G. ANDRÉ.

Sur les alliages du groupe argent-cuivre; F. OSMOND (*C. R.*, t. 124, p. 1094; 17 mai 1897). — Levol avait trouvé que le seul

alliage qui ne se liquate pas en se solidifiant répond à la formule Ag^3Cu^2 ; Behrens a décrit comme homogène un alliage très voisin. L'examen microscopique résout le problème par la négative. En effet, sur une coupe bien polie, les deux métaux se reconnaissent à leurs couleurs respectives ; d'ailleurs, par un recuit aux couleurs d'oxyde, on peut donner au cuivre une patine orangée ou pourpre, alors que l'argent reste blanc ; l'alliage de Levot n'est donc nullement homogène. La structure est identique à celle de la perlite des aciers : le métal jaune se distribue soit en fines mouchetures, soit en lamelles courbes alternant avec des lamelles blanches. En lumière oblique, et après une légère oxydation superficielle produisant des différences de niveau, on perçoit des effets d'irisation rappelés par le mot *perlite*. L'auteur montre, de plus, que tous les autres alliages cuivre-argent sont formés, suivant leur composition, soit de cristallites jaune de cuivre, soit de cristallites blanc d'argent enveloppées, plus ou moins complètement, par l'alliage de Levot sous une épaisseur variable. Le microscope permet donc d'affirmer la non-existence de Ag^3Cu^2 comme composé défini, ce qu'indiquait également l'étude de la courbe de fusibilité faite par Heycock et Neville.

G. ANDRÉ.

Sur les alliages du groupe argent-cuivre ; F. OSMOND (C. R., t. 124, p. 1234 ; 31 mai 1897). — L'auteur a déjà montré que les alliages de l'argent avec le cuivre sont des mélanges de deux composants : au microscope, l'aspect observé est celui des deux métaux primitifs. Mais ces alliages ne possèdent pas des propriétés intermédiaires entre ces deux métaux, notamment en ce qui concerne la résistance électrique et la résistance à la traction. L'auteur a préparé par fusion deux séries d'alliages contenant respectivement 0.2, 0.5, 1, 2, 4 0/0 d'argent ou de cuivre. Les coupes des boutons ainsi obtenus, puis recuits, ont été dessinées à la chambre claire et les composants dosés par la mesure de leurs aires. Or, on trouve que le métal allié *visible* est partout inférieur à celui réellement présent. Il faut supposer que, ou bien le métal dominant a entraîné dans un état d'extrême division une certaine proportion de l'autre, ou bien le métal invisible est resté en dissolution solide ; ce cas pourrait être comparé à celui de deux liquides, tels que l'eau et l'éther, non miscibles en toutes proportions. En colorant par un recuit convenable des coupes polies d'alliages, on obtient des aspects qui font supposer la solubilité mutuelle du cuivre et de l'argent solides. On obtient des phénomènes analogues en chauffant dans l'hydrogène entre 650 et 675° une surface polie de cuivre pur

au contact d'une surface d'argent polie. On peut donc conclure, malgré quelques restrictions, que certains alliages, d'après la conception de Matthiessen, constituent des solutions solidifiées de formes allotropiques.

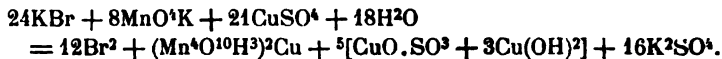
G. ANDRÉ.

Sur la constitution des alliages métalliques; Georges CHARPY (*C. R.*, t. 124, p. 957; 9 mai 1897). — Bien que les alliages *eutectiques*, c'est-à-dire à point de fusion minimum, aient été regardés comme des composés définis à cause de leur homogénéité et de la constance de leur point de fusion, l'examen microscopique fait voir qu'ils sont formés par un mélange de deux métaux constituants juxtaposés sous forme de lamelles cristallines très ténues: ils représentent des mélanges à condensation constante. Cependant l'examen microscopique permet de constater l'existence de combinaisons métalliques définies, telles que SnCu^3 et SbCu^4 ; de plus, cet examen indique l'existence de composés définis non encore isolés. Ainsi, un composé d'étain et d'antimoine contenant 50 0/0 d'étain et isomorphe avec l'antimoine, un composé d'antimoine et d'argent à 20 0/0 d'antimoine et isomorphe avec l'argent, un composé d'étain et d'argent à 20 0/0 d'étain et isomorphe avec l'argent. Dans l'examen microscopique d'un alliage, la forme des constituants ne donne, en général, qu'une indication approximative, mais les constituants peuvent être reconnus à leur couleur, à leur dureté, à la façon dont ils se comportent vis-à-vis de certains réactifs. On distingue ainsi, pour les alliages binaires, deux types normaux de constitution: le premier, qui présente des cristaux d'un corps pur (métal simple ou composé défini) englobé dans un deuxième constituant (généralement un mélange eutectique) formé lui-même par juxtaposition de deux éléments très divisés dont l'un est celui qui forme les cristaux); le second consiste en mélanges isomorphes formés d'une seule espèce de cristaux occupant toute la masse.

G. ANDRÉ.

Étude de l'action du permanganate de potassium sur le bromure cuivrique; H. BAUBIGNY et P. RIVALS (*C. R.*, t. 124, p. 954; 3 mai 1897). — Le brome d'un bromure alcalin est mis en liberté lorsqu'après avoir ajouté SO^4Cu et du permanganate à la solution on évapore à sec à la température ordinaire; les chlorures restent intacts dans ces conditions (*C. R.*, t. 124, p. 859). Pour que l'élimination du brome soit totale, il faut que la liqueur contienne un notable excès de cuivre sous forme soluble (sulfate, par exemple).

L'étude du résidu insoluble qui se forme dans cette réaction, conduit à admettre que celle-ci a lieu suivant l'équation :



Recherches sur les sables monazités ; G. URBAIN et L. BUDISCHOVSKY (*C. R.*, t. 124, p. 618 ; 22 mars 1897). — Les auteurs ont recherché si l'on pouvait admettre, dans les sables monazités, l'existence d'une terre nouvelle de poids atomique égal à 100 environ, conformément aux expériences de Schützenberger et Boudouard et à celles de Drossbach, mais contrairement à l'opinion de Crookes, lequel conclut à la présence d'yttrium impur. Les acétylacétonates des terres rares étant solubles dans la plupart des dissolvants organiques, les auteurs ont opéré leur fractionnement à l'aide de cette méthode. Les nitrates de ces terres, en solution aqueuse très diluée, sont précipités par AzH^3 , et les hydrates ainsi obtenus sont convertis en acétylacétonates cristallisés. On filtre, on fractionne les cristaux dans un solvant approprié et on recommence le traitement sur les eaux-mères. Après avoir réuni les portions de poids atomiques voisins, on a exécuté une série de fractionnements dans le benzène. Il ressort des nombres fournis par ces traitements que le fractionnement des acétylacétonates yttriques des sables monazités possède une limite inférieure de termes indédoublables par la méthode précédente et que cette limite ne descend pas au-dessous de 95, nombre très éloigné de 89, poids atomique de l'yttrium.

G. ANDRÉ.

Sels basiques de cadmium ; TASSILLY (*C. R.*, t. 124, p. 1022 ; 10 mai 1897). — En chauffant à 200° en tube scellé de l'oxyde de cadmium avec des solutions concentrées de bromure et d'iodure de ce métal, l'auteur a préparé deux sels basiques, cristallisés, agissant sur la lumière polarisée : $\text{CdBr}^2.\text{CdO}.3\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CdI}^2.\text{CdO}.3\text{H}^2\text{O}$. L'action de AzH^3 diluée sur le bromure et l'iodure de cadmium a fourni les sels basiques suivants : $\text{CdBr}^2.\text{CdO}.\text{H}^2\text{O}$ et $\text{CdI}^2.\text{CdO}.\text{H}^2\text{O}$.

G. ANDRÉ.

Recherches sur le sulfure de strontium et méthode pour l'obtenir très phosphorescent ; José Rodriguez MOURELO (*C. R.*, t. 124, p. 1024 ; 10 mai 1897). — L'auteur, s'appuyant sur les tra-

vaux de Verneuil, lesquels démontrent l'influence exercée par diverses substances sur l'intensité de la phosphorescence du sulfure de calcium, étudie les conditions de phosphorescence du sulfure de strontium : 285 gr. de carbonate de strontium commercial impur, 62 gr. de fleur de soufre, 4 gr. de carbonate de sodium cristallisé, 2^{gr},5 NaCl et 0^{gr},4 de sous-nitrate de bismuth sont pulvérisés ensemble, comprimés dans un creuset de terre, recouverts d'une couche d'amidon et chauffés au rouge vif pendant cinq heures. La masse blanche, granulée et friable qu'on obtient alors jouit d'un puissant pouvoir phosphorescent que la moindre lumière suffit à provoquer. Ces sulfures de strontium perdent leur pouvoir phosphorescent quand on les pulvérise; dans certains cas, ils redeviennent phosphorescents si on les mélange avec de l'amidon et si on les chauffe au rouge vif.

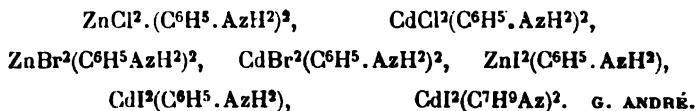
La phosphorescence du sulfure de strontium ; José Rodriguez MOURELO (*C. R.*, t. 124, p. 1237; 31 mai 1897). — Le monosulfure de strontium pur n'est pas phosphorescent, il le devient quand on le chauffe seul ou mêlé d'amidon dans un four à flamme oxydante; il se forme alors un peu de sulfate qui provoque la phosphorescence (0,05 0/0). La nécessité d'un principe d'oxydation est bien mise en évidence lorsqu'on chauffe un sulfure phosphorescent pendant sept heures au fourneau à gaz; après refroidissement, le sulfure n'est plus phosphorescent, il contient plus de 60 0/0 de sulfate. Si on ajoute à ce dernier corps du charbon et qu'on chauffe au rouge vif pendant trois heures, on réobtient une matière phosphorescente contenant du charbon très divisé et du sulfate de strontium dans la proportion de 0,042 0/0. On peut, avec un chauffage convenable, diminuer par degrés l'intensité de la phosphorescence et même faire disparaître celle-ci. On rend la phosphorescence au composé en l'exposant à une température élevée au contact d'un excès de charbon, mais la substance prend alors une teinte grise ou brune. Un principe d'oxydation est donc nécessaire, ainsi qu'une structure particulière, pour que le sulfure de strontium soit phosphorescent.

G. ANDRÉ.

Combinaison de la phénylhydrazine avec les bromures métalliques ; J. MOITESSIER (*C. R.*, t. 124, p. 1306; 8 juin 1897). — L'auteur décrit les combinaisons suivantes de bromures métalliques avec la phénylhydrazine $\text{ZnBr}^2(\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}.\text{AzH}^2)^2$ $\text{CdBr}^2(\text{C}^6\text{H}^5.\text{AzH}.\text{AzH}^2)^2$; $\text{MgBr}^2(\text{C}^6\text{H}^5\text{AzH}.\text{AzH}^2)^2$. G. ANDRÉ.

Sur les combinaisons des sels métalliques avec les bases organiques; D. TOMBECK (*C. R.*, t. 124, p. 961; 3 mai 1897).

— L'auteur décrit les combinaisons métalliques suivantes :



G. ANDRÉ.

Sur une combinaison de chlorure d'argent et de monométhylamine; R. JARRY (*C. R.*, t. 124, p. 963; 3 mai 1897). — Le chlorure d'argent se dissout abondamment dans le monométhylamine liquide; par évaporation, il se dépose des cristaux biréfringents d'un composé dissociable de chlorure d'argent et de monométhylamine. Ce même composé se forme quand on fait passer un courant de monométhylamine gazeuse sur AgCl à la température ordinaire; dans l'un et l'autre cas le composé a même tension de dissociation. AgCl se dissout aussi dans une solution aqueuse de méthylamine; la solubilité varie avec la température et une semblable solution, saturée de AgCl à 20° par exemple, laisse déposer par refroidissement des cristaux biréfringents.

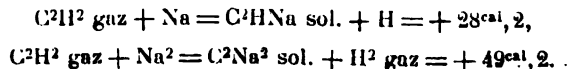
Spectre d'absorption de quelques corps organiques incolores, ses relations avec la structure moléculaire; W. SPRING (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 1). — Ce long travail aboutit aux conclusions suivantes: Les corps organiques, dits incolores, fournissent un spectre sans bandes d'absorption quand les divers atomes ou groupements sont fixés avec symétrie sur les atomes de carbone qui constituent leur molécule.

Dans le cas contraire (accumulation, par exemple, des groupements à l'une des extrémités de la chaîne carbonée), le spectre présente des bandes d'absorption dont le nombre est en relation étroite avec celui des groupements dissymétriques.

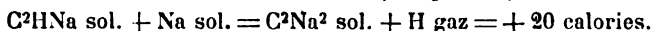
La complication de la molécule provoque, d'autre part, le rapprochement et la confusion des bandes.

E. BLAISE.

Remarques relatives à la chaleur de formation des acétylènes sodés; de FORCRAND (*C. R.*, t. 124, p. 1153; 24 mai 1897). — M. Matignon a déterminé récemment la valeur thermique des substitutions suivantes. Il a trouvé que :



La première acidité de l'acétylène est comparable à celle des alcools tertiaires, la seconde est notablement plus faible. M. de Forcrand ne trouve pas correct qu'on puisse rapprocher le premier nombre $+ 28^{\text{Cal}}$, 2 de la valeur thermique des alcools tertiaires, car on néglige ainsi la chaleur de solidification de l'acétylène. En prenant $+ 6^{\text{Cal}}$, 54 pour cette dernière valeur, on trouve $+ 22^{\text{Cal}}$ environ pour la première substitution ci-dessus, nombre inférieur de $+ 7^{\text{Cal}}$ à la valeur thermique de l'alcool tertiaire. En outre, on a :



Cette différence de $+ 2^{\text{Cal}}$ est un fait général. Tous les *diacides* donnent ainsi deux nombres, dont le premier est plus élevé que le second. M. de Forcrand croit, ainsi que des expériences antérieures le lui ont montré déjà, qu'il se forme une combinaison intramoléculaire entre le sel formé et la fonction qui n'a pas réagi : d'où exagération apparente de la première acidité et diminution apparente (de la même quantité) de la seconde. G. ANDRÉ.

Sur un nouveau mode d'emménagement de l'acétylène; Georges CLAUDE et Albert HESS (*C. R.*, t. 124, p. 626; 22 mars 1897). — La solubilité de l'acétylène, assez notable dans certains liquides organiques, devient très grande avec le méthylal, l'acétal, l'acétate de méthyle. En particulier, l'acétone ordinaire dissout, à 15°, 25 fois en moyenne son volume d'acétylène. Sous une pression de 12 atmosphères, 1 litre d'acétone dissout environ 300 litres de gaz, ce qui correspond pratiquement à la décomposition de 1 kilogramme de carbure de calcium : il suffira donc d'ouvrir peu à peu un robinet placé à la partie supérieure du récipient contenant la dissolution sous pression pour que le gaz se dégage jusqu'à concurrence de la portion qui demeure dissoute sous la pression ordinaire. Cette solubilité de l'acétylène dans l'acétone diminue environ de moitié quand la température passe de 15 à 50° : la pression d'un récipient chargé passe donc du simple au double pour une élévation de température de 30°. Or, cette variation est bien inférieure à celle du gaz liquéfié qui passe de 24 à 70 atmosphères pour une élévation de 18° seulement. On pourra donc se contenter, avec l'acétylène dissous, de récipients métalliques à parois minces. G. ANDRÉ.

Sur les dissolutions d'acétylène et sur leurs propriétés explosives; BERTHELOT et VIEILLE (*C. R.*, t. 124, p. 988; 10 mai 1897). — Voici les points les plus importants qu'il convient de si-

gnaler dans cette intéressante note. — *Tension de l'acétylène dissous dans l'acétone.* Le volume du gaz dissous, ainsi que Claude et Hess l'ont déjà indiqué, croît à peu près proportionnellement à la pression entre les limites de 0 à 35°. — *Aptitude à la détonation de C^2H^2 dissous.* Le choc explosif d'une amorce au fulminate, exercé sur l'acétylène dissous (132 gr. d'acétylène dissous dans 320 gr. d'acétone sous une pression initiale de 13 kg. env. à 15°) n'en détermine pas l'explosion. Il n'en est pas de même si la pression initiale est plus forte. — *Aptitude à l'inflammation de l'atmosphère saturée, en contact avec les dissolutions d'acétylène, et de la dissolution coexistante.* On provoque l'inflammation interne par un fil de platine ou de fer porté à l'incandescence, tantôt dans l'acétone, tantôt dans l'atmosphère gazeuse superposée : 1° quand la pression initiale n'est pas supérieure à 10 kg. et que l'inflammation est provoquée au sein de l'atmosphère gazeuse, les pressions observées ne diffèrent pas de celles correspondant à la combustion de l'acétylène pur sous la même pression : la portion d'acétylène dissous dans l'acétone a été soustraite à la décomposition ; 2° à la même pression de 10 kg., si l'inflammation est produite au sein de l'acétone, une portion de l'acétylène dissous se dégage par échauffement de la dissolution, mais la décomposition paraît limitée au gaz dégagé du sein de la dissolution, car les pressions produites ne dépassent pas le double de la pression qui serait produite au sein du gaz pris sous sa tension initiale ; 3° mais si la pression initiale du gaz dépasse 10 kg. la dissolution participe à la décomposition de l'atmosphère gazeuse. Ainsi, sous une pression de 20 kg., l'inflammation étant provoquée au sein de l'atmosphère gazeuse, la pression dépasse parfois le double de celle qui eût été développée par le gaz pur se décomposant sous même pression initiale ; l'inflammation étant provoquée *au sein du liquide* ou *à sa surface*, il se produit une pression de plusieurs milliers d'atmosphères : l'acétylène dissous a fait lui-même explosion. De plus, l'acétone qui le tenait en dissolution se détruit simultanément ; il ne reste plus, dans l'éprouvette d'acier, qu'une masse compacte de charbon.

Les auteurs signalent alors les applications pratiques que peuvent recevoir les données ci-dessus.

G. ANDRÉ.

Remarques sur la décomposition explosive des dissolutions d'acétylène ; BERTHELOT et VIEILLE (*C. R.*, t. 124, p. 996 ; 10 mai 1897). — L'acétone qui a dissous C^2H^2 se décompose totalement dans les conditions énoncées dans la note précédente ; cette décomposition rentre dans la catégorie des réactions dites par

entraînement, elle donne lieu au phénomène exceptionnel de la destruction totale et brusque d'un corps formé avec dégagement de chaleur. Sous une pression de 10 kg., 1 kg. d'acétone dissout sensiblement, à 10°, un poids d'acétylène égal à 350 gr. Ces 350 gr. dégageraient, par leur décomposition propre, 628^{Cal},3; sous une pression de 20 kg., les 700 gr. d'acétylène dissous alors dégageraient par leur décomposition 1246^{Cal},6. Supposons que, sous une pression de 10 kg., C²H² dissous soit décomposé en ses éléments, on trouve, la chaleur de vaporisation de l'acétone étant déduite, que le mélange d'acétone (supposé inaltéré) de carbone et d'hydrogène (C² + H²) atteindrait, au plus, à volume constant, une temp. de 730°. Celle-ci est insuffisante pour résoudre l'acétylène en ses éléments. Dans l'hypothèse d'une décomposition simultanée de l'acétone en ses éléments et CO², le calcul donnerait une temp. voisine de 400°. Ces chiffres manifestent bien l'impossibilité d'une semblable décomposition dans les conditions de proportions relatives d'acétone et de C²H² répondant à une pression initiale de 10 kg. Sous une pression de 20 kg., un calcul semblable indiquerait 1300°, pour la décomposition de l'acétylène seul : ici, on atteint la temp. de décomposition de ce gaz. La dose de celui-ci, mise en jeu, est capable de produire les effets observés à cause de la chaleur dégagée dans cette décomposition. En même temps qu'a lieu cette destruction d'acétylène, le dissolvant (acétone) se décompose en absorbant 328 cal. environ, pour 1 kg. On trouve ainsi, pour la chaleur dégagée, 919 cal. (1246^{Cal},6-328^{Cal}) et, pour la temp. développée, 1160°. Ces chiffres rendent bien compte de la différence des phénomènes produits suivant que les dissolutions initiales répondent à 10 ou à 20 kg. La décomposition propre de l'acétone, malgré l'absorption de chaleur qu'elle entraîne, accroît donc singulièrement la pression finale des gaz produits par l'inflammation du mélange.

G. ANDRÉ.

Sur quelques conditions de propagation de la décomposition de l'acétylène pur; BERTHELOT et VIELLE (C. R., t. 124, p. 1000; 10 mai 1897). — Les auteurs ont montré antérieurement que l'acétylène ne propage pas, sous la pression normale, la décomposition excitée en un de ses points, mais, dès le double de la pression normale, il reprend les propriétés des mélanges explosifs usuels. — *Propagation dans de larges récipients.* L'expérience montre que l'inflammation étant produite, soit par un fil métallique porté à l'incandescence, soit par une amorce au fulminate, la pression initiale du gaz variant de 76 cm. de mercure + 17 cm. à

76 cm. + 70 cm., il n'est pas possible, pour un mode d'excitation déterminée, de définir une pression critique fixe au-dessous de laquelle la propagation serait impossible tandis qu'immédiatement au-dessus la propagation serait certaine. On peut cependant regarder, comme sans danger probable, une surpression de 52 cm. de mercure lors de l'inflammation provoquée par un point en ignition et de 17 cm. de mercure pour l'inflammation provoquée par le fulminate. — *Propagation dans des tubes métalliques.* Les essais ont été effectués dans des tubes d'acier de 22 mm. de diamètre et de 3 m. de longueur; ils ont été négatifs pour des surpressions initiales de 76 cm. de mercure.

G. ANDRÉ.

Sur l'acide isolauronolique ; G. BLANC (*C. R.*, t. 124, p. 624 ; 22 mars 1897). — Si on traite 2 molécules de chlorure d'isolauronolyle par 1 molécule de zinc-méthyle en présence d'éther anhydre, qu'on lave, sèche et distille ensuite le produit, on obtient un liquide incolore, d'odeur camphrée, insoluble dans l'eau. $D_{44} = 0,9404$. Indice à $15^\circ = 1,474$. Bout à $200-202^\circ$ et répond à la formule $C^{10}H^{16}O$. Ce composé est un composé cétonique dont l'oxime fond à $64-65^\circ$, bout à 140° ($H = 13^{mm}$). Sa formule est $C^{10}H^{16}AzOH$. La semicarbazone $C^{10}H^{16}Az.AzHCOAzH^2$ se présente en feuillets jaunâtres ou fines aiguilles fondant à 49° , solubles dans l'éther. L'hydrazone $C^{10}H^{16}Az.AzH.C^6H^5$ est un liquide visqueux, bouillant à $185-190^\circ$. ($H = 13^{mm}$).

L'hydrogénation de cette cétone par le sodium fournit un alcool $C^{10}H^{18}O$, bouillant vers 205° , insoluble dans l'eau et un composé $(C^{10}H^{17}O)^2$, qui semble être la pinacone du composé cétonique. Ce produit est cristallin ; il fond à 120° . Si on cherche à le distiller, on le scinde en alcool et cétone.

G. ANDRÉ.

Action des hypobromites alcalins sur l'asparagine ; W. VAN DAM (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 26). — En traitant l'asparagine par l'hypobromite de potassium, l'auteur espérait obtenir l'acide 2.3-diaminopropanoïque. Il n'est arrivé à aucun résultat dans ce sens, l'hypobromite provoquant une oxydation profonde qui détruit la molécule.

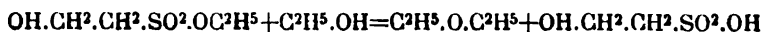
E. BLAISE.

Contribution à l'étude de la préparation de l'éther ordinaire ; L. PRUNIER (*C. R.* t. 124, p. 1028 ; 10 mai 1897). — Dans l'éther ordinaire du commerce et dans les résidus de sa préparation, on rencontre des acides sulfoniques et des dérivés sulfonés. Ceux-ci existent aussi dans le liquide connu sous le nom d'*huile douce de*

vin. Les dérivés sulfonés prennent naissance aux dépens de l'acide sulfovinique en chauffant, vers 140° , celui-ci avec SO^2H^2 dilué et ajoutant un peu d'alcool. Il se forme alors plusieurs dérivés sulfonés de volatilité variable. Au-dessus de 140° et en employant SO^2H^2 non dilué, les dérivés sulfonés se forment plus abondamment ; c'est ce qui arrive dans la préparation classique de l'éthylène. On caractérise les acides sulfoniques et les dérivés sulfonés en faisant bouillir le liquide pour chasser SO^2 et pour décomposer l'acide sulfovinique, on sature ensuite par l'eau de baryte. On filtre, on évapore à sec le liquide filtré et on oxyde le résidu par KMnO^4 et AzO^3H . Les composés sulfonés se transforment ainsi en SO^2H^2 facile à caractériser.

G. ANDRÉ.

Contribution à l'étude de la préparation de l'éther ordinaire ;
L. PRUNIER (*C. R.*, t. 124, p. 1239 ; 31 mai 1897). — L'auteur ayant établi la présence de dérivés sulfonés dans la préparation de l'éther ordinaire et tenant compte du dégagement de SO^2 , admet la série des réactions suivantes pour expliquer rationnellement l'éthérification de l'alcool. Il suppose que l'acide sulfovinique se dédouble, partiellement au moins, en alcool et en acide anhydre $\text{C}^2\text{H}^5.\text{O}.\text{SO}^2.\text{OH} = \text{C}^2\text{H}^5.\text{OH} + \text{SO}^3$. Ce dernier, en présence d'alcool, fournira de l'acide iséthionique, par exemple, dont la stabilité est supérieure à celle de l'acide sulfovinique, ou mieux son éther neutre. Celui-ci se dédouble, comme on sait, à 140° en SO^2 et alcool. Mais, de plus, en présence de 1 moléc. d'alcool, cet éther iséthionique fournit de l'éther avec régénération d'acide iséthionique



et le cycle des réactions est à nouveau fermé. Il se pourrait d'ailleurs, que l'acide iséthionique fut accompagné d'acide éthylsulfo-
 nique $\text{C}^2\text{H}^5\text{SO}^2.\text{OH}$, corps également stable et comparable à l'acide iséthionique ; l'interprétation resterait la même. On voit donc que l'éthérification ne peut pas être indéfinie et, ainsi que le fait remarquer l'auteur, au lieu de prendre comme base la régénération continue de l'acide sulfurique à l'état libre, il vaut mieux admettre que l'action de l'alcool, ajouté peu à peu, porte principalement sur les deux éthers sulfuriques et surtout sur leurs produits de décomposition les dérivés sulfonés acides et neutres.

G. ANDRÉ.

Sur quelques urées symétriques aromatiques nouvelles ;
P. CAZENEUVE et MOREAU (*C. R.*, t. 124, p. 1102 ; 17 mai 1897).
 — Les auteurs ont antérieurement signalé la formation de la di-

phénylurée et des crésylurées déjà connues par réaction de l'aniline et des toluidines en excès sur l'éther carbonique du gaïacol. Ils appliquent cette réaction à la pseudocumidine fondant à 63°, aux xylidines, aux ortho- et paracumidines. On obtient ces urées par l'ébullition, pendant 1 heure env., du carbonate de gaïacol (1 p.) avec un excès de ces bases (3 p.). Ces urées sont insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool froid.

I. *Dipseudocumylurée* $\text{CO} \begin{cases} \text{AzH}-\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}_3)^3 \\ \text{AzH}-\text{C}^6\text{H}^2(\text{CH}_3)^3 \end{cases}$ ^{(5) (1.2.4)} ^{(5) (1.2.4)}. Petites aiguilles insolubles

dans l'eau, cristallisables dans alcool fort bouillant. Se volatilisent à 280° sans fondre.

II. *Dixylylurée* : 1° celle dérivée de la xylidine $\text{a AzH}^2-\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}_3)^2$ fond ^{(4) (1.2)} à 234-235°; 2° la xylidine $\text{v AzH}^2.\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}_3)^2$ a donné deux dérivés, ^{(3) (1.2)} l'un fondant à 240-241°, l'autre à 207-209°; 3° la paraxylidine $\text{AzH}^2.\text{C}^6\text{H}^3(\text{CH}_3)^2$ donne un dérivé qui, ^{(2) (1.4)} à 285°, se volatilise sans fondre.

III. La *diparaanisylurée*, dérivée de la paraanisidine $\text{AzH}^2.\text{C}^6\text{H}^4(\text{OCH}_3)$, ^{(4) (1)} fond à 231-232°.

Les auteurs concluent, en généralisant leur méthode, que le meilleur mode de préparation des urées symétriques consiste à faire réagir les bases primaires sur les éthers carboniques de phénols et, en particulier, sur le carbonate de gaïacol. G. ANDRÉ.

Action de l'acide azotique sur les phénylthane- et phénylpropaneméthylamides; H. J. TAVERNE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 33). — *Phénylthananeméthylamide*. Cette amide est obtenue par action du chlorure de phénylthanoyle sur la méthylamine. — On purifie par crist. dans le benzène F. 58°. Peu sol. dans H²O, facilement dans l'alc., l'éther et CHCl³. — En ajoutant peu à peu 1 p. de cette amide à 5 p. d'AzO³H réel, puis précipitant par H²O, on obtient des crist. F. à 156-157° et constituant la p.-nitrophénylméthylamide. — *Phénylthanediméthylamide*. Obtenue comme la précédente, mais à partir de la diméthylamine, F. 43°, 5, Éb = 155° (H. = 10^{mm}). La nitration donne le dérivé paranitré F. 90-91°. — *Phénylpropaneméthylamide* crist. F. 59-60°. — La nitration s'effectue en para, et le nitro-dérivé crist. en aig. F. 166-167°. — *Phénylpropanediméthylamide*. Liq. Eb. = 162° (H. = 10^{mm}), 181° (H. = 33^{mm}). Le p. nitro-dérivé fond à 90-91°.

Les acides correspondants à ces amides se nitrent simultanément en o.- et p.. La nitration des amides ne donne que le dérivé p.-nitré.

E. BLAISE.

Sur les amidines amidées ; Ch. LAUTH (*C. R.*, t. 124, p. 1105 ; 17 mai 1897). — L'auteur chauffe à 100-105° l'orthonitraniline avec du chlorure de benzoyle paranitré. La benzanilide orthonitrée-paranitrée ainsi obtenue

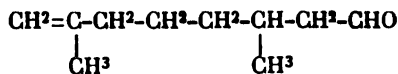
$\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{AzH-CO-C}^6\text{H}^4\text{-AzO}^3 \\ \text{AzO}^3 \end{cases}^{(4)}$, cristallisée dans

le toluène bouillant, fond à 216°. Réduite par $\text{HCl} + \text{Sn}$, elle fournit la paramido-benzényl-phénylèneamidine $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{cases} \text{AzH} \\ \text{Az} \end{cases} \text{C}^6\text{H}^4\text{-AzH}^2^{(4)}$

en prismes incolores, un peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool, fusibles à 240°. L'auteur, répétant l'expérience de Hubner et Stœver, qui consiste à nitrer la benzényl-phénylèneamidine et à réduire le produit nitré, obtient un corps qui fond à 281°. Les deux bases diffèrent non seulement par leur point de fusion, mais, de plus, par leurs propriétés. Les chlorhydrates de ces deux amidines se diazotent facilement. G. ANDRÉ.

Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine avec les chlorures métalliques ; J. VILLE et J. MOITESSIER (*C. R.*, t. 124, p. 1242 ; 31 mai 1897). — La phénylhydrazine donne avec les sels métalliques, en général, des combinaisons analogues à celles que fournissent l'ammoniaque et les bases organiques. Le chlorure de zinc phénylhydrazinique $\text{ZnCl}^2(\text{C}^6\text{H}^5\text{.AzH.AzH}^2)^2$ s'obtient en liqueur aqueuse ou alcoolique. Corps peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau et l'alcool bouillants. Il se décompose sans fondre. On obtient, avec les chlorures de nickel, de cobalt, de cadmium, de magnésium, des combinaisons analogues et de même formule. G. ANDRÉ.

Sur un menthoglycol ; Ph. BARBIER et C. LESER (*C. R.*, t. 124, p. 1308 ; 8 juin 1897). — Les auteurs renonçant à la formule du citronellal que MM. Barbier et Bouveault avaient donnée et n'admettant pas celle de MM. Tiemann et Schmidt, proposent la suivante :



Ils étudient actuellement un menthoglycol obtenu par l'action de SO^4H^2 dilué sur le citronellal. Cette réaction fournit : 1° un com-

posé liquide qui bout à 88-89° (10 mill. de pression), c'est de l'isopulégol $C^{10}H^{18}O$; 2° un liquide incolore, visqueux, bouillant à 144-145° ($H = 10^{mm}$), qui se prend en lames blanches fondant à 80-81°. Ce corps dont la formule est $C^{10}H^{20}O^2$ et qui représente le citronellal $+ H^2O$, fournit deux éthers acétiques; il donne, avec HCl sec, une acétochlorhydrine: c'est un glycol, lequel peut perdre de l'eau en fournissant l'isopulégol. Cette dernière circonstance, rapprochée de son mode de formation à partir du citronellal et de sa composition, permet d'ajouter que le nouvel alcool diatomique est un dérivé cyclique. Les auteurs l'appellent *menthoglycol* et vérifient leurs conclusions en le reproduisant par fixation d'une molécule d'eau sur l'isopulégol; 3° outre l'isopulégol et le menthoglycol, il se fait une petite quantité d'un corps $C^{20}H^{34}O$, bouillant à 185° ($H. = 10^{mm}$), lequel résulte de la condensation de 2 molécules de citronellal avec élimination de 1 molécule H^2O . G. ANDRÉ.

Solubilité de l'ecgonine; OECHSNER de CONINCK (*C. R.*, t. 124, p. 1159; 24 mai 1897). — 1 gr. d'ecgonine, à 17°, se dissout dans 4^{cc},6 d'eau pure, dans 67 cc. d'alcool à 95°. L'ecgonine est insoluble dans l'éther absolu, l'acétone, la ligroïne, le chloroforme, la benzine, le toluène. G. ANDRÉ.

Recherches sur l'urobiline; G. DENIGÈS (*C. R. Soc. de biol.*, 1897, p. 287). — Les solutions d'urobiline traitées par l'ammoniaque passent du rouge au jaune, et le liquide ainsi obtenu, additionné d'un sel soluble de Zn (chlorure ou sulfate), présente une fluorescence verte caractéristique. — Les solutions d'urobiline présentent une bande d'absorption dans le bleu; cette bande disparaît par addition d' AzH^3 et reparait un peu déplacée vers le rouge et un peu atténuée sous l'influence du sel de Zn. — Les sels de Mg et de Cd ne peuvent remplacer dans ces réactions les sels de Zn. — Au contraire, on peut employer le sulfate mercurique, les sels de Cu, de Ni et de Co. En outre, le sulfate mercurique développe une coloration rougeâtre; les sels de Ni et surtout de Cu une teinte violacée rappelant celle de la réaction du biuret. — Dans les urines fortement pigmentées, notamment dans les urines biliaires, il est souvent très difficile de constater le spectre de l'urobiline. Pour obtenir de bons résultats, on peut débarrasser l'urine des pigments parasites par le sulfate mercurique ajouté au moyen de la liqueur suivante: oxyde mercurique 5 gr., ac. sulfurique 20 cc., eau, 100 cc. (mélanger acide et eau, puis ajouter oxyde mercurique qui se dissout par agitation): Pratiquement on ajoute à 10 cc. urine 5 cc. du

réactif; on agite, on filtre après 5 à 6 minutes pour séparer les combinaisons mercuriques insol. formées, et on procède à l'examen spectroscopique de la liqueur.

ARTHUS.

Sur le rôle que jouent les matières humiques dans la fertilité des sols; Armand GAUTIER (*C. R.*, t. 124, p. 1204; 31 mai 1897). — L'auteur rappelle qu'il a établi, en 1888, en collaboration avec R. Drouin, que les sols pourvus de matières organiques et ceux-là seuls qui en sont pourvus fixent l'azote libre ou ammoniacal de l'atmosphère; la matière humique est une condition indispensable de cette fixation. Les algues et les microbes fixateurs d'azote trouvent dans l'humus du sol un aliment qui permet leur développement rapide, leur fonctionnement et leur efficacité.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

Principes de chimie; par M. Dimitri MENDELÉEFF, professeur à l'Université de Saint-Petersbourg. — Traduction de **MM. ACH-KINASI** et **CARRION**, avec préface de **M. A. GAUTIER**, membre de l'Institut. 2 vol. de 586 et 500 pages. TIGNOL, éditeur, 53 bis, quai des Grands-Augustins, Paris.

Nous sommes accoutumés depuis longtemps à voir paraître et se succéder nombre d'ouvrages embrassant, soit la chimie tout entière, soit telle ou telle branche de la science, plus particulièrement remarquable par ses applications ou les travaux qui s'y rattachent. Ceux-ci sont ordinairement des monographies ou des collections de recettes, que les spécialistes seuls consultent avec avantage; les autres, destinés aux étudiants, sont tous construits sur le même modèle et ne font que développer les matières contenues dans les programmes d'examens.

Cette uniformité un peu décevante nous rend d'autant plus précieuse l'apparition de livres tels que ceux de M. Mendéléeff qui, différant en tout de nos publications françaises, doivent être lus entièrement pour être bien compris.

On s'étonne alors de la quantité de renseignements et d'idées que le maître a su réunir sous un volume aussi restreint, surtout

en ce qui concerne la chimie physique, la *stœchiométrie*, la théorie unitaire et la *loi périodique*, sur laquelle, quoi qu'on en ait pu dire, les faits nous obligent à porter une sérieuse attention, à laquelle aussi le nom de l'auteur restera désormais attaché, comme le sont ceux de Dalton, d'Avogadro, de Gay-Lussac, de Dulong et Petit, etc., aux lois fondamentales de la chimie théorique.

L'ouvrage de M. Mendéléeff n'a d'ailleurs aucunement la prétention d'être un traité de chimie ; à chaque instant, l'auteur renvoie aux ouvrages spéciaux, et, sous le rapport descriptif, on le trouvera peut-être quelque peu incomplet ; pour notre part, nous préférons, et de beaucoup, qu'il ait été réduit aux grandes lignes de la science actuelle et qu'il nous offre, sous une forme concise, les vues originales d'un des maîtres de la chimie moderne, plutôt qu'une compilation plus ou moins bien ordonnée de documents expérimentaux, qui n'ont rien de personnel et qu'il nous est possible de rencontrer partout.

Remarquons, du reste, en passant, que, pour M. Mendéléeff, la théorie est une simple conséquence de l'observation, car ce n'est qu'après nous avoir décrit l'eau, dont l'étude comprend celle des solutions, l'hydrogène, l'oxygène, l'air atmosphérique et les composés de l'azote, qu'il nous initie aux doctrines actuellement en cours, dans un chapitre spécial intitulé : *Molécules et atomes*. Ce n'est de même qu'au début de l'étude des métaux alcalino-terreux qu'il énonce la loi des chaleurs spécifiques, et, tout à la fin de l'ouvrage, qu'il aborde les questions de périodicité qui, dès 1869, lui avaient fait prévoir l'existence des trois éléments *ékabore*, *ékaaluminium* et *ékasilicium*, et lui ont causé, dit-il, *l'extrême joie de voir ces éléments découverts et baptisés des noms des pays où a été faite la découverte des minerais très rares qui les renferment*.

Tout l'exposé est au plus haut point suggestif, et le plus simple éloge qu'on puisse faire du livre de M. Mendéléeff est de répéter avec M. le professeur A. Gautier : *Je souhaite qu'il soit lu et médité par la nouvelle génération des chimistes français*.

L. MAQUENNE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 9 JUILLET 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. TANRET prononce l'allocution suivante :

« La perte que vient de faire la science française est particulièrement ressentie par la Société chimique de Paris, dont Schützenberger faisait partie depuis 1860. Deux fois, honneur rare, il en avait été élu président, en 1872 et 1884, et à maintes reprises membre du conseil, tant était grande l'estime qu'il avait su inspirer.

« Esprit supérieur à vues larges et hardies, servi par un rare talent d'observation et d'expérimentation, il n'aborda jamais un sujet sans l'élucider ou au moins lui faire faire des progrès considérables.

« Jusqu'à Schützenberger, la constitution des matières albuminoïdes ou protéiques, ces substances primordiales de l'organisme, était des plus obscures. On peut dire que c'est grâce à lui, et c'est peut-être son plus beau titre de gloire, que la lumière y est faite maintenant. La genèse des longues recherches qu'il entreprit pour résoudre ce difficile problème est des plus instructives; je vais la rappeler, car elle nous peint bien le savant avec son esprit de suite remarquable et son invincible ténacité.

« On savait qu'une solution d'acide sulfureux qui a séjourné sur du zinc décolore l'indigo, par oxydation, croyait-on. Schützenberger montra, que c'était, au contraire, par réduction et découvrit qu'il se formait un acide moins oxygéné que l'acide sulfureux, mais susceptible de s'y retransformer en absorbant de l'oxygène. Au moyen de ce nouvel acide du soufre, l'acide hydrosulfureux, il allait donc être possible de doser l'oxygène libre ou faiblement combiné. C'est ce que fit Schützenberger. Les procédés oxymétri-

ques qu'il institua, seul ou en collaboration avec MM. Gérardin, Risler et Quinquaud, eurent de nombreuses applications : dosage de l'oxygène, soit mêlé à d'autres gaz, soit dissous dans les eaux, soit fixé sur l'hémoglobine; étude de la respiration diurne des plantes aquatiques, qu'il sut isoler de la fonction chlorophyllienne; étude de la respiration de la levûre qu'il trouva être la même que celle de toutes les autres cellules vivantes.

« Ainsi amené à s'occuper de la levûre, Schützenberger vit que, lorsqu'elle est conservée dans un milieu non aéré et non sucré, elle se digère partiellement et qu'alors elle élabore des produits cristallisés analogues à ceux qu'on rencontre dans les tissus animaux. Or, la levûre contenant près des $\frac{2}{3}$ de son poids de matières albuminoïdes, pour approfondir la nature de ses transformations chimiques il fallait d'abord connaître la constitution des albuminoïdes, ce qui était précisément une question elle-même à élucider. Depuis 1874, Schützenberger ne cessa guère de s'en occuper, et, grâce à ses patientes et longues recherches, nous savons aujourd'hui que les matières albuminoïdes ont toutes une même structure générale et répondent à la constitution d'une uréide et d'une oxamide à radicaux complexes unies dans une même molécule.

« Mais l'auteur ne devait se trouver satisfait que si les résultats auxquels il était arrivé pouvaient conduire à la synthèse d'une matière albuminoïde. En 1888, il réussissait à effectuer celle d'un des radicaux, une leucéine, et en 1891 il pouvait enfin annoncer celle d'une matière protéique ressemblant à une peptone qu'il avait obtenue en partant des produits cristallisables du dédoublement par hydratation de l'albumine et de la fibrine.

« Parmi ses autres travaux de chimie organique pure, je rappellerai ses recherches sur les carbures du pétrole du Caucase (avec M. Ionine), sur l'action de l'acide cyanhydrique sur le glucose, sur les combinaisons moléculaires du brome, et plus spécialement celle sur les dérivés ou éthers acétiques des principes immédiats, parce que, en substituant l'anhydride acétique à l'acide cristallisable employé avant lui, il a facilité l'emploi de cette précieuse méthode qui permet de rechercher si un corps possède des fonctions alcooliques et combien.

« Ses travaux de chimie minérale sont aussi considérables. En en parcourant la longue liste, on a comme le sentiment que la difficulté le tentait, l'attirait. Riche d'idées originales, quelquefois même paradoxales, Schützenberger a voulu remplacer dans les acides hydratés ou les sels métalliques l'hydrogène basique ou le métal par un élément fortement électro-négatif, et il est arrivé à

obtenir, le premier, ces anhydrides mixtes, la plupart extrêmement instables qu'il avait appelés sels électro-négatifs, sels de chlore, de brome, d'iode.

« Le platine qui ne fond qu'à la chaleur du chalumeau oxydrique, il a su le faire passer dans des combinaisons volatiles vers 250°. Peut-être faut-il faire remonter à ces composés bien définis de sous-chlorure de platine et d'oxyde de carbone l'idée qui a conduit plus tard d'autres auteurs aux métaux carbonyles? C'est au cours de ses remarquables recherches sur le platine, qu'il a observé le curieux phénomène du transport des métaux qu'il a appelé *diffusion sèche*.

« Je rappellerai encore ses recherches sur l'allotropie des métaux, sur le nickel, sur le carbone de la fonte (en collaboration avec M. Bourgeois), celles sur le silicium (avec M. Colson), qui ont donné ces composés carbosiliciques, carbures et azotures de silicium, dont le carbone ne peut être brûlé dans l'oxygène ou avec l'oxyde de cuivre.

« Mais Schützenberger n'était pas complètement absorbé par la chimie pure. Il estimait, avec raison, que ce n'est pas déroger pour un savant, que de s'occuper aussi de science appliquée, de contribuer ainsi à la richesse et à la prospérité de son pays. C'est dans cet ordre d'idées qu'il convient de placer ses recherches sur les matières colorantes de la gaude (avec Paraf), du nerprun, de la garance (avec M. Schiffert), sur la fabrication du papier et surtout les perfectionnements qu'ils ont apportés à l'impression et à la teinture à l'indigo.

« Grâce à ces nombreux travaux dont je n'ai pu donner qu'un faible aperçu, le nom de Schützenberger vivra à jamais dans la science et sera placé parmi les premiers de la chimie moderne. Au nom des membres de la Société chimique, je tiens à rendre ce suprême hommage à leur ancien président, qui fut aussi pour beaucoup un ami dévoué, un savant conseiller, ou un maître bienveillant. »

Sont nommés membres non résidents :

M. CAILLOT (Théodore), interne en pharmacie, à Berck-sur-Mer ;
M. CHIRIS (Georges), à Grasse (Alpes-Maritimes).

Est proposé pour être membre résident :

M. MOUNEYRAT, 4, rue Le Goff, élève au laboratoire de M. Friedel, à la Sorbonne, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL.

M. VAN EYK a déposé un pli cacheté à la date du 8 juillet 1897.

La Société a reçu :

Le deuxième fascicule du quatrième volume de l'*Handbuch der organischen Chemie*, de Beilstein;

Un opuscule de M. Edmond Pesier, intitulé : *Instruction pour le dosage de la soude dans les potasses, par la méthode des solutions saturées, au moyen du natromètre.*

M. WINTER, au sujet des critiques adressées à ses recherches par M. Ponsot à la séance précédente, demande, avant toute discussion sur le point de congélation des liquides organiques, à établir une distinction entre la partie technique de ses recherches, dont il admet volontiers l'examen, et l'application qu'il a faite de la cryoscopie et les conclusions qu'il en a tirées. Il fait des réserves sur la possibilité d'une discussion d'emblée de ces conclusions, en raison de la complexité du sujet qui exige des explications préalables.

M. BÉCHAMP critique une note de M. Buchner sur la fermentation alcoolique de la levûre sans sucre.

M. MOUNEYRAT expose les résultats qu'il a obtenus dans l'action des éléments halogènes sur les dérivés de la série acyclique en présence du chlorure d'aluminium. Le chloral a fourni avec le chlore un excellent rendement en éthane perchloré, et ce procédé pourra être utilisé comme mode de préparation.

M. MUTTELET. — En faisant agir sur l'acétylacétionate de Na le chlorodinitrobenzène, l'auteur a obtenu le composé



avec formation de NaCl. L'analyse a donné les résultats suivants : C, 50.07; H, 3.76, le chiffre théorique étant : C, 49.67; H, 3.75.

M. GUICHARD, en faisant des réductions successives à température constante de l'anhydride molybdique MO^3 , a pu établir qu'on n'obtient pas les oxydes M^2O^5 , M^3O^{12} , M^2O^3 . La réduction donne seulement le bioxyde MO^2 , puis le métal. La réduction peut être totale au-dessous de 600°.

La purification du métal incomplètement réduit par le gaz chlorhydrique est à rejeter.

M. DELÉPINE a étudié l'action de l'oxygène sur les solutions d'aldéhyde formique : à froid, en présence ou en l'absence de la potasse, il n'y a aucune réaction. A 100°, l'aldéhyde seule donne éga-

lement un résultat négatif. Il faut la présence de la mousse de platine pour provoquer l'oxydation; celle-ci a lieu, sans changement de volume, suivant l'équation :



M. LASNE fait part d'un certain nombre d'expériences qu'il a faites sur le dosage de l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate. Il a vérifié à nouveau l'exactitude absolue de cette méthode. Par contre, le dosage de la magnésie en présence d'un excès d'acide phosphorique est entaché d'erreurs.

M. NICLOUX (Maurice) étend son procédé de dosage de l'alcool par le bichromate et l'acide sulfurique au dosage de petites quantités d'alcool méthylique, d'aldéhyde formique et d'acide formique.

M. TANRET présente à la Société chimique la modification β du chlorhydrate de glucosamine dont le pouvoir rotatoire est stable en solution. L'auteur donne pour pouvoir rotatoire du chlorhydrate de glucosamine $\alpha_D = +72^\circ,50$. Ce pouvoir rotatoire ne varie sensiblement pas par la concentration ou une addition d'alcool.

M. TANRET présente une note de M. Sabatier : *Sur l'acide nitrodisulfonique bleu et sur quelques uns de ses sels.*

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 143. — Cryoscopie de précision. Correction de surfusion.

Moyen de reconnaître une bonne méthode cryoscopique;
par M. A. PONSOT.

Correction de surfusion. — Il y a plusieurs méthodes pour faire la correction due à la surfusion dans une détermination cryoscopique :

1° La méthode de M. Raoult consistant à chercher expérimentalement les points de congélation de cette solution, A', A"... correspondant à des degrés de surfusion δ' , δ'' , etc. ; une construction graphique donne A, l'abaissement de la solution originelle correspondant à un degré de surfusion nul.

- La variation pour 1° de surfusion du point de congélation observé

d'une solution, divisée par l'abaissement, est désignée par K par M. Raoult. Il a montré que K est variable avec la concentration d'une solution et avec la nature du corps dissous.

2° On peut, dans chaque expérience, décanter la partie liquide de la solution congelée et en déterminer directement la concentration, soit par l'analyse, soit par comparaison d'une grandeur physique caractérisant cette solution, avec une grandeur de même espèce caractérisant la solution originelle (densité par exemple).

3° Calculer le poids de l'eau congelée dans la solution originelle, d'où on déduira la concentration de la partie liquide de la solution congelée, concentration qui correspond au point de congélation observé.

Pour cela, on considère une expérience cryoscopique au point de vue calorimétrique; on écrit que la chaleur dégagée dans la formation de la glace est égale à celle absorbée par la masse cryoscopique entière. Mais il faut connaître la masse en eau M du thermomètre, de l'agitateur et de la paroi de l'éprouvette. Comme, dans une expérience bien conduite, qui doit aboutir à un régime permanent, dans la période variable, précédant l'établissement du régime permanent, l'action résultante de l'agitation et du milieu extérieur n'a pas été nulle, il faut encore tenir compte de cette action.

Il est nécessaire alors de faire des expériences préliminaires de la manière suivante :

On détermine les points de congélation d'une solution correspondant à différents degrés de surfusion; on décante la partie restée liquide de la solution; on en cherche directement la concentration; la comparaison avec la concentration originelle donne la quantité d'eau congelée dans chaque cas. A l'aide de la relation (1) que j'ai donnée dans les *Comptes rendus* du 31 mai, p. 1228, on peut trouver une valeur moyenne de M' .

Cette valeur représente la masse en eau du thermomètre, de l'agitateur, de l'éprouvette augmentée de celle représentant l'action résultante de l'agitation et du milieu extérieur, par degré de surfusion.

Cette valeur de M' dépend naturellement des conditions expérimentales pendant la période variable. Si on opère toujours de la même manière, avec le même appareil, cette valeur est à peu près indépendante de la concentration et de la nature du corps dissous.

Les conditions expérimentales les meilleures sont que M' soit peu différent de M .

La valeur de M' , une fois trouvée, servira, à l'aide de la rela-

tion (1) dont j'ai parlé, à calculer le poids de l'eau congelée dans toutes les expériences ultérieures, et par suite la concentration de la solution correspondant au point de congélation observé : c'est ainsi que toutes mes corrections de surfusion ont été effectuées.

Il y a lieu de remarquer que cette manière de procéder correspond à des valeurs de K variables avec la concentration.

Moyen de reconnaître une bonne méthode cryoscopique. — Supposons qu'à des concentrations différentes, on répète les expériences préliminaires décrites précédemment, on doit toujours trouver une même valeur pour M' .

Si, par le procédé graphique de M. Raoult, ou par le calcul [relation (3), p. 1228], on détermine la valeur de K correspondant à une solution donnée, on en déduira une valeur de M' indépendante de la concentration, et la même que précédemment.

On a donc là un moyen de reconnaître si, dans la détermination des points de congélation des solutions d'un corps donné à différentes concentrations, chaque détermination présente une erreur systématique, montrée par une variation continue de M' , ou si elle présente seulement une erreur accidentelle, auquel cas M' oscille autour d'une valeur moyenne assez rapprochée de M .

Ce moyen est d'une grande sensibilité, car, pour de faibles variations de K , il peut résulter des variations notables de M' .

La détermination de K est délicate et sa valeur est influencée aussitôt qu'on se trouve placé dans des conditions défectueuses ne changeant que très peu le point de congélation : *il suffit que l'erreur soit variable avec le degré de surfusion.*

Quand on opère avec une agitation rapide et invariable, ce qui exige un rayonnement notable pour obtenir un régime permanent, le thermomètre est plus ou moins sous l'influence du rayonnement, selon la quantité de glace formée et par suite selon le degré de surfusion initial ; s'il y a régime permanent avec une grande quantité de glace, il n'existe plus avec une quantité moindre, etc.

J'ai toujours soutenu qu'il fallait réduire l'agitation au minimum, c'est-à-dire à celle strictement nécessaire pour disperser les paillettes de glace dans toute la solution ; alors on peut avoir un rayonnement presque nul et les erreurs précédentes sont presque annulées.

D'ailleurs, je suis persuadé qu'une forte agitation change les conditions d'équilibre entre la glace et une solution.

Pour cette raison et d'autres encore, la *méthode avec gaine de glace*, où on réalise un équilibre entre la glace et une solution, sans rayonnement, avec une agitation très faible, même inter-

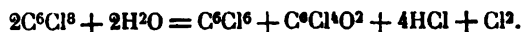
mittente, avec de grandes surfaces de glace, est celle qui me paraît être la plus rigoureuse, la plus exempte d'erreurs systématiques.

**N° 144. — Une réaction colorée de l'acide disulfurique ;
par M. E. BARRAL.**

Le parabichlorure de benzène hexachloré $\text{C}^6\text{Cl}^6 \cdot \text{Cl}_2^{(1,4)}$ (1) pulvérisé, se dissout peu à peu dans l'acide sulfurique contenant de l'acide disulfurique, en produisant une magnifique coloration *rouge-violette*.

Par addition d'eau ou d'acide sulfurique ordinaire, ou même en abandonnant le mélange à l'air humide sur une soucoupe, la coloration disparaît dès que l'acide disulfurique a été transformé en SO^4H^2 .

Avec l'eau de SO^4H^2 , C^6Cl^6 donne à la fois du benzène hexachloré; de la quinone perchlorée, HCl et du chlore libre :



Pour montrer que cette coloration n'est pas due aux impuretés de l'acide de Nordhausen, j'ai préparé synthétiquement de l'anhydride sulfurique en faisant passer $\text{SO}^2 + \text{O}$ sur de l'éponge de platine. En écrasant C^6Cl^6 et SO^3 à l'abri de l'humidité, il ne se produit rien, tandis qu'une belle coloration rouge-violette apparaît dès que le mélange est exposé à l'air humide.

Dosage volumétrique. — La disparition de la coloration, au moment où tout l'acide disulfurique est transformé en SO^4H^2 permet d'employer $\text{C}^6\text{Cl}^6 \cdot \text{Cl}_2^{(1,4)}$, comme réactif indicateur dans le dosage volumétrique de l'acide disulfurique.

A un volume donné d'acide de Nordhausen, versé dans un ballon, on ajoute un peu de poudre de C^6Cl^6 , et on agite jusqu'à coloration. On fait alors couler goutte à goutte de l'acide sulfurique exactement titré (acide à 66° additionné d'environ un dixième de son poids d'eau), jusqu'à disparition de la teinte rouge; un simple calcul permet de connaître la teneur de l'acide de Nordhausen en acide disulfurique.

Cette méthode de dosage, qui permet d'opérer directement sur l'acide disulfurique donne de bons résultats dans le cas où l'acide est incolore ou à peine teinté. Malheureusement, elle perd beaucoup de sa sensibilité avec les acides de Nordhausen du commerce;

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1897.

ceux-ci étant en général colorés en jaune plus ou moins brun, la disparition de la teinte est difficile à saisir.

N° 145. — Étude thermique de l'acide subérique ;
par **M. G. MASSOL.**

J'ai démontré expérimentalement (1), que les diacides normaux ou non normaux de la série oxalique dégagent, en se combinant avec les bases, des quantités de chaleur d'autant plus considérables que les groupes carboxyliques sont plus rapprochés l'un de l'autre. Les déterminations ont été poursuivies jusqu'à l'acide glutarique en C⁵, mais il était intéressant de continuer cette étude pour les termes plus élevés de la série, c'est dans ce but que j'ai étudié l'acide subérique C⁸H¹⁴O⁴.

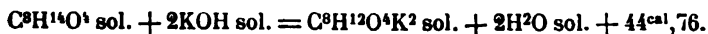
A. — Cet acide est en lamelles cristallines, blanches, brillantes, fusibles à 139°,5 (140° Arpe). Il est peu soluble dans l'eau froide (1^{er},8 environ par litre vers 17°) ; sa chaleur de dissolution est — 5^{cal},45 (*pm* = 174 dans 110 litres).

B. *Subérate neutre de potasse.* — Ce sel se forme facilement dans le calorimètre à la température ordinaire.

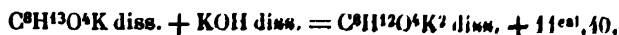
C⁸H¹⁴O⁴ sol. + 2KOH diss. (*pm* = 8^{lit}) = C⁸H¹²O⁴K² diss. + 17^{cal},90
en ajoutant la chaleur de dissolution de l'acide solide — 5^{cal},45, l'on obtient + 23^{cal},35 pour la chaleur de neutralisation, l'acide et la base étant pris à l'état dissous.

Le sel neutre séché à 100° est anhydre ; il se dissout dans l'eau en dégageant + 0^{cal},92 (*pm* = 250 gr. dans 8 litres).

La chaleur de formation du sel neutre à l'état solide calculée à l'aide de ces données est la suivante :



C. *Subérate acide de potasse.* — La chaleur de neutralisation n'a pu être déterminée directement car l'acide subérique ne se dissout pas à froid dans la quantité de potasse suffisante pour former le sel acide. J'ai dû préparer d'abord le sel acide en solution très étendue (*pm* dans 24 litres) et chauffée vers 40°, puis neutraliser par la potasse. La moyenne de plusieurs expériences a donné :

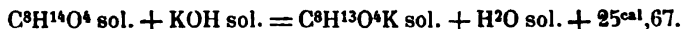


la chaleur de neutralisation totale étant + 24^{cal},75, l'on obtient par différence la chaleur de neutralisation du sel acide + 13^{cal},35.

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 4, p. 145.

Les dissolutions étendues de subérate acide de potasse concentrées au B.-M. donnent d'abord des cristaux d'acide subérique, puis le sel acide, le sel neutre plus soluble restant dans les eaux-mères. Le sel acide anhydre étant fort peu soluble dans l'eau froide, j'ai déterminé sa chaleur de dissolution vers 40° (1). J'ai trouvé — 5^{cal},26 ($pm = 212$ dans 24 litres).

La chaleur de formation de sel acide à l'état solide est :



D. — La chaleur de formation à l'état solide du subérate acide de potasse (+ 25^{cal},67) et du subérate neutre de potasse (+ 44^{cal},76) se rapproche beaucoup de celle que j'ai obtenue précédemment pour le glutarate acide (+ 26^{cal},70) et le glutarate neutre de potasse (+ 44^{cal},23).

**N° 146. — Étude thermique de l'acide sébacique ;
par M. G. MASSOL.**

Pour compléter le travail précédent j'ai étudié également l'acide sébacique $C^{10}H^{18}O^4$. Cet acide est en paillettes nacrées, anhydres, fusibles à 129°. Il est fort peu soluble dans l'eau (0^{gr},55 par litre à 16°) et ne donne lieu à aucun effet thermique appréciable.

Les sels acides de potasse et de soude sont également fort peu solubles dans l'eau et n'ont pu être étudiés thermiquement.

A. — *Sébate neutre de potasse :*



La solution concentrée donne de petits cristaux de sel monohydraté qui se dissout avec une légère absorption de chaleur — 1^{cal},33 ($pm = 296$ gr. dans 8 litres). La déshydratation ne se produit ni à 100°, ni dans le vide sur l'acide sulfurique ; il faut chauffer à 150° dans un courant d'hydrogène sec. — Le subérate anhydre se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur + 1^{cal},47 (pm dans 8 litres).

• La chaleur de formation du sel anhydre solide est donnée par la formule :



(1) L'eau de l'enceinte du calorimètre de M. Berthelot était préalablement chauffée par un courant de vapeur d'eau vers 60° ; l'eau distillée, chauffée vers 60°, était ensuite versée dans le calorimètre ; après un quart d'heure, la température devenait sensiblement constante et la correction de réchauffement ou de refroidissement relativement faible.

B. — La chaleur de formation du subérate neutre de potasse est considérable pour un acide à poids moléculaire aussi élevé; elle se rapproche beaucoup de celle que fournissent les acides subérique et glutarique.

N° 147. — Considérations générales sur les diacides normaux de la série oxalique; par M. G. MASSOL.

Les chaleurs de formation des sels neutres de potasse anhydres sont les suivantes pour les six acides normaux que j'ai étudiés :

C ² acide oxalique.....	+ 58.97
C ³ — malonique.....	+ 48.57
C ⁴ — succinique.....	+ 46.40
C ⁵ — glutarique.....	+ 44.23
C ⁸ — subérique.....	+ 44.76
C ¹⁰ — sébacique.....	+ 43.99
2 molécules d'acide acétique.....	+ 43.72

L'examen des résultats ci-dessus permet de constater que dans cette série :

1° Les quantités de chaleur qui mesurent l'affinité chimique décroissent à mesure que le poids moléculaire s'élève et que les deux carboxyles s'éloignent l'un de l'autre.

2° La chaleur de formation tend vers une limite inférieure, et, lorsque les deux carboxyles n'ont plus d'influence l'un sur l'autre, elle doit être égale à celle de deux molécules d'un monoacide.

J'ai montré (1) que pour les monoacides normaux (gras ou aromatiques) à fonctions simples (l'acide formique excepté), cette valeur était sensiblement constante et égale environ à 22 calor.

3° L'influence réciproque des deux carboxyles décroît très rapidement par l'introduction de 1 ou 2 CH² intermédiaires, elle est très faible à partir du terme en C⁵ et devient sensiblement nulle pour le terme en C¹⁰.

4° Cette influence de deux carboxyles doit se traduire par la possibilité de formation d'anhydres internes; or, l'on sait que les acides oxalique et malonique se décomposent par la chaleur, et que leurs anhydrides n'ont pu être isolés, parce qu'ils se dédoublent immédiatement en CO + CO² et CO² + C²O²H⁴; mais l'acide succinique (position 1:4) donne facilement par simple distillation un anhydride interne; — l'acide glutarique (position 1:5) donne également un anhydride mais assez difficilement; les termes plus

(1) *Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 4, p. 145 et suiv.

élevés n'en donnent pas, ce qui semble indiquer que leurs deux carboxyles n'ont plus d'influence appréciable l'un sur l'autre.

- 5° Les acides alcools normaux de la série lactique présentent des faits analogues; l'influence réciproque des deux oxhydriles acide et alcool se traduit par la formation de lactones; mais ces lactones ne se forment que jusqu'à la position 1:5; au delà, il semble que l'écartement est suffisant pour qu'il n'y ait plus de relation entre les deux fonctions.

N° 148. — Sur l'acétylméthylhepténone. Syn : méthyle-2, nonène-2, dione-6,8; par MM. Ph. BARBIER et G. LESER.

La méthylhepténone naturelle (méthyle-2, heptène-2, one-6) se condense aisément avec l'éther acétique en présence du sodium, pour donner une dicétone nouvelle, non saturée, l'acétylméthylhepténone. Nous décrirons dans le présent mémoire la préparation de ce corps, ses propriétés, et un certain nombre de ses dérivés.

Préparation de l'acétylméthylhepténone. — A un mélange de 500 gr. d'éther acétique et 250 gr. de méthylhepténone naturelle, on ajoute en une seule fois 46 grammes de sodium coupé en lames minces. La réaction qui se déclare au bout de peu de temps est assez vive, mais il suffit de condenser les vapeurs dégagées au réfrigérant ascendant, sans refroidir le récipient. Lorsque l'ébullition se calme, on chauffe encore au B.-M. jusqu'à dissolution complète du sodium, puis on verse le produit encore chaud dans 200 grammes d'acide acétique à 50 0/0, on ajoute enfin 200 gr. d'eau et on sépare les deux couches. La partie supérieure est rectifiée, d'abord à la pression ordinaire pour enlever l'alcool et l'excès d'éther acétique, puis au vide et l'on recueille tout ce qui distille de 100 à 130° sous 15 millimètres.

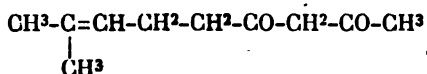
L'acétylméthylhepténone brute ainsi obtenue est combinée au cuivre, soit en la chauffant au B.-M. avec une solution d'acétate de cuivre, soit, encore mieux en la traitant par un mélange tiède d'acétate de sodium et de sulfate de cuivre dans les proportions de : 250 gr. d'acétylméthylhepténone brute, 1 kilogr. d'acétate de soude à 33 0/0, 1 kilogr. de sulfate de cuivre à 33 0/0. Ce mélange est vigoureusement agité pendant quelques minutes et chauffé au B.-M. On filtre sur toile, on presse le composé cuivrique, puis on le dissout dans trois fois son poids d'alcool à 95°. Par refroidissement de la liqueur le sel cristallise : il est essoré, lavé à l'alcool et séché. Ainsi préparé il se présente sous la forme d'une poudre cristalline bleu pâle fusible à 132-133°.

Décomposé par l'acide sulfurique faible, le sel de cuivre fournit l'acétylméthylhepténone pure bouillant à 114-115° sous une pression de 15 millimètres et à 233-234°, avec trace de décomposition à la pression ordinaire.

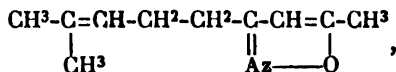
L'acétylméthylhepténone est un liquide incolore, d'odeur forte et aromatique, qui donne à l'analyse les résultats suivants : Matière, 0^{gr},2731 ; CO², 0^{gr},7175 ; H²O, 0^{gr},2418 ; soit en centièmes : C, 7165 ; H, 9,84 ; calculé pour C¹⁰H¹⁶O² : C, 7148 ; H, 9,53. Sa densité à 0° est D₀ = 0,954.

Le rendement à partir de la méthylhepténone est satisfaisant bien qu'assez éloigné de la théorie. Lorsque l'opération est bien conduite, 500 gr. de méthylhepténone fournissent 310 à 315 gr. de dicétone.

La constitution de ce corps est nettement établie par son mode de formation, c'est la méthyle-2, nonène-2, dione-6,8 :



Action de l'hydroxylamine. — A une solution alcoolique d'acétylméthylhepténone, on ajoute les quantités de chlorhydrate d'hydroxylamine et de carbonate de sodium nécessaires pour faire une dioxime : après chauffage d'une heure au B.-M. la réaction est terminée, on précipite à l'eau et l'on soumet le produit à la rectification dans le vide. On isole de cette façon un produit bouillant à 118-119° sous 14 millimètres qui est l'oxazol de l'acétylméthylhepténone :



car il donne à l'analyse les chiffres suivants : Mat., 0,2682 ; CO², 0,7052 ; H²O, 0,2181 ; soit en centièmes : C, 73,07 ; H, 9,21 ; calculé pour C¹⁰H¹⁵AzO : C, 72,72 ; H, 9,09.

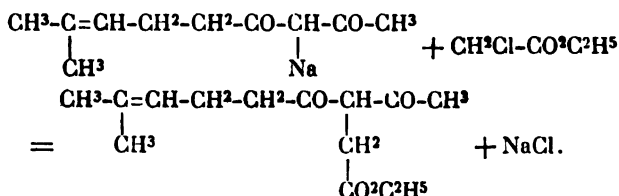
Le résidu de la distillation de cet oxazol ne tarde pas à cristalliser dans le ballon : on le reprend par le benzène bouillant et au bout de deux cristallisations dans ce véhicule, on obtient des cristaux blancs fusibles à 109-110°, qui ont la composition d'une dioxime : Mat. : 0^{gr},2770 ; CO², 0,6113 ; H²O, 0,2276 ; soit en centièmes : C, 60,19 ; H, 9,13 ; calculé pour C¹⁰H¹⁸Az²O² : C, 60,61 ; H, 9,09.

Action de la phénylhydrazine. — On dissout une molécule de phénylhydrazine dans de l'acide acétique à 80 0/0, on ajoute en-

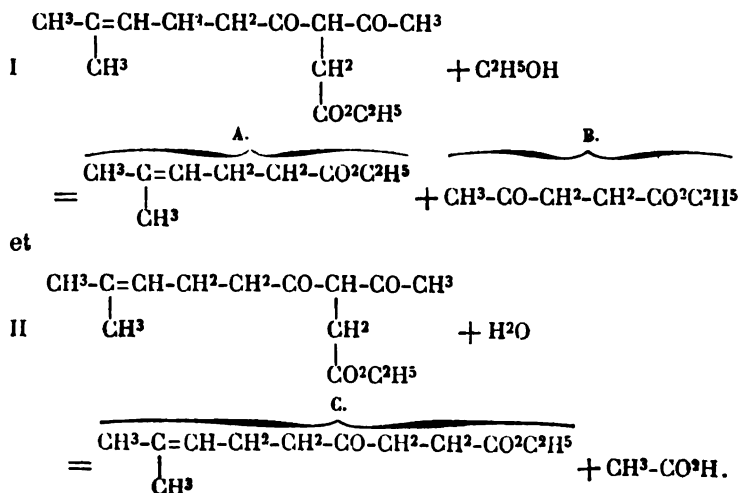
suite la quantité correspondante d'acétylméthylhepténone et l'on chauffe une heure au B.-M. L'huile précipitée par addition d'eau bout à 182° sous 8 millimètres et donne à l'analyse les chiffres suivants :

Mat. : 0,2686 ; CO², 0,7806 ; H²O, 0,2085 ; soit en centièmes : C, 79,40 ; H, 8,82 ; calculé pour C¹⁶H²⁰Az² : C, 80, 00 ; H, 8,33.

Action de l'éther monochloracétique sur l'acétylméthylhepténone sodée. — L'acétylméthylhepténone donne un sel de sodium. Si à sa solution dans l'éthylate alcoolique on ajoute la quantité calculée d'éther monochloracétique et qu'on chauffe quelques heures au B.-M., on arrive à isoler du produit de la réaction trois éthers d'acides, l'un bouillant à 180-185° à la pression ordinaire, le second vers 200-210°, et le troisième qui ne bout pas sans décomposition à la pression atmosphérique passe de 150 à 160° sous 15 millimètres de mercure. La réaction n'est donc pas simple et peut être exprimée de la façon suivante :



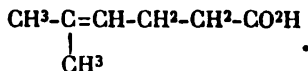
mais l'éther de l'acide dicétonique ainsi obtenu se décompose en présence de l'alcool et donne :



Nous obtenons les trois éthers A, B, C, mentionnés plus haut et les analyses conduisent à admettre cette réaction.

Ether A. — L'éther bouillant à 180-185° à la pression ordinaire est l'éther d'un acide non saturé, l'acide méthyle-2, hexène-2, oïque. Rectifié, il bout à 182-184° et fournit à l'analyse les résultats suivants : Mat., 0,2728 ; CO², 0,6856 ; H²O, 0,2542 ; soit en centièmes : C, 68,54 ; H, 10,35 ; calculé pour C⁶H¹⁰O² : C, 68,46 ; H, 10,26.

Cet éther constitue un liquide incolore d'odeur agréable qui a pour densité D₀ = 0,928. Saponifié par la potasse alcoolique, il régénère l'acide méthyle-2, hexène-2, oïque, qui bout à 216-218° à la pression ordinaire et constitue un liquide incolore, d'odeur œnanthique, répondant à la formule :



L'analyse de cet acide a fourni les résultats suivants : Matière, 0,2743 ; CO², 0,6524 ; H²O, 0,2553 ; soit en centièmes : C, 64,87 ; H, 9,54 ; calculé pour C⁷H¹²O² : C, 65,62 ; H, 9,47.

Ether B. — Ce n'est autre chose que l'éther lévulique, qui par saponification donne l'acide correspondant et que nous avons caractérisé par son point de fusion.

Ether C. — Il bout à 152-154° sous 14 millimètres et donne à l'analyse les chiffres suivants : Mat., 0,2632 ; CO², 0,6526 ; H²O, 0,2313 ; soit en centièmes : C, 67,62 ; H, 9,65 ; calculé pour C¹²H²⁰O³ : C, 67,92 ; H, 9,43.

Cet éther possède une odeur très prononcée rappelant celle de l'eau-de-vie de marc de raisin ; sa densité est de D₀ = 0,988.

La potasse alcoolique le saponifie en acide méthyle-2, nonène-2, one-6, oïque, que l'on obtient en belles aiguilles blanches par cristallisation dans la ligroïne. Ces cristaux fondent à 57° et donnent à l'analyse les chiffres : Mat., 0,2594 ; CO², 0,6128 ; H²O, 0,2078 ; soit en centièmes : C, 64,43 ; H, 8,90 ; calculé pour C¹⁰H¹⁶O³ : C, 65,22 ; H, 8,69.

Cet acide étant cétonique, nous avons, pour caractériser sa fonction, séparé la phénylhydrazone de son éther éthylique. Elle fond à 33° et bout vers 235-240° sous 15 millimètres.

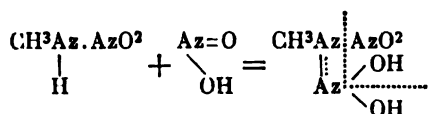
L'acétylméthylhepténone sodée, traitée par l'iodure d'éthyle fournit l'éthylacétylméthylhepténone bouillant à 133-135° sous 15 millimètres. Dans un prochain mémoire nous décrirons d'autres dérivés de l'acétylméthylhepténone et en particulier ceux que l'on obtient par l'action de l'acide sulfurique.

N° 149. — Contribution à la connaissance des nitramines aliphatiques; par M. A. P. N. FRANCHIMONT (1).

Ces communications sont causées par un mémoire de M. Bam-berger (2).

1° Dans l'action entre des quantités équimoléculaires de méthylnitramine et d'azotite de potassium en solutions aqueuses à la température ordinaire, on obtient une quantité considérable d'azote et d'azotate de potassium, une petite quantité d'alcool méthylique et en même temps la diméthylnitramine et son isomère; en outre, un peu d'acide carbonique et un corps très volatil à forte odeur d'isonitrile. La quantité d'azote est telle que la majeure partie de la méthylnitramine mise en jeu est décomposée. En consi-

dérant la méthylnitramine comme $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \cdot \text{Az} \cdot \text{AzO}^2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$, on peut admettre qu'elle forme, par addition à l'acide azoteux, un composé se dédoublant en acide azotique et diazométhylhydroxyde :



Le dernier fournirait en se décomposant l'azote et l'alcool méthylique et, en réagissant sur la méthylnitramine, les deux diméthylnitramines isomères.

Cette manière d'envisager la réaction semble plus simple que celle à laquelle conduirait la formule $\begin{array}{c} \text{CH}^3 \cdot \text{Az} \cdot \text{AzOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$; avec celle-ci

on aurait une oxydation de l'acide azoteux par la méthylnitramine, tandis que jusqu'ici on ne connaît aucune action oxydante de ce corps.

2° Toutes les nitramines aliphatiques, acides et neutres, donnent, lorsqu'on les traite en solution acétique additionnée, soit d' α -naphthylamine, d'aniline, de diméthylaniline, de m.-phénylènediamine, etc., avec un morceau de zinc, des matières colorantes jaunes, rouges ou vertes. La nitro-urée se comporte de la même façon. Ces colorations ressemblent à s'y méprendre à celles qui sont pro-

(1) *Acad. R. des sc. d'Amsterdam*, séance du 26 juin 1897.

(2) *D. ch. G.*, t. 20, p. 1248.

2. RECHERCHES

duites par l'acide azotique; cependant l'examen d'une de ces matières colorantes a fait naître les doutes. Elle ne paraît pas attribuée à la formation de nitrosamines, car il a été constaté qu'il n'y a ni la nitrosodiméthylamine ni nitrosodiméthylamine dans ces circonstances. Comme ces matières ont été très facilement fixées les nitramines azotées, on peut en conclure qu'elles reposent sur la formation de sels de diazonium. L'analyse détaillée d'une de ces matières pourra seul établir ce fait.

N° 150. — Sur le pouvoir oxydant des sels manganoux et sur la constitution chimique de la laccase; par M. Gabriel BERTRAND.

Au cours de mes recherches sur l'oxydation du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase (1), j'ai été conduit à rechercher si les sels manganoux avaient, pas par eux-mêmes, une action oxydante, s'ils étaient capables de fixer l'oxygène gazeux sur certains corps organiques.

Pour cela j'ai d'abord préparé ou purifié un certain nombre de ces sels, tant minéraux qu'organiques, et j'y ai dosé le manganèse afin de pouvoir employer, dans chaque expérience, une quantité de sel correspondant toujours au même poids de métal.

J'introduisais alors, dans un ballon à robinet de 250 centimètres cubes de capacité, en suivant une technique que j'ai déjà eu plusieurs fois l'occasion de rappeler (2),

Hydroquinone.....	1 gr.
Eau distillée.....	100 cc.
Manganèse (sous forme de sel).....	100 mgr.

puis le tout était soumis à une agitation continue, à l'aide d'une roue hydraulique. Après un temps convenable, l'extraction et l'analyse des gaz contenus dans le ballon permettaient de constater et de mesurer la réaction oxydante.

Tous les sels manganoux que j'ai essayés possèdent, en effet, la propriété de fixer l'oxygène libre sur l'hydroquinone. Ils le font également vis-à-vis du pyrogallol, du paramoxyphénol, de la résine de gayac (acide gayaconique) et d'autres corps organiques.

La solution prend une coloration différente, en rapport avec le composé organique mis en expérience, et l'intensité de cette coloration

(1) Bull. Soc. chim., 3^e série, t. 17, p. 610; 1907.

(2) Bull. Soc. chim., 3^e série, t. 13, p. 301; 1900.

ration varie elle-même, suivant l'acide du sel utilisé; dans certains cas, il se produit un précipité cristallin (quinhydrone, purpurogaline, etc.); mais toujours le phénomène général est le même; le sel manganéux agit par sa présence, et c'est l'oxygène gazeux, contenu dans le ballon, qui se porte sur la substance organique.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus avec l'hydroquinone. Après 20 heures d'agitation, le volume d'oxygène absorbé était :

Avec l'azotate de manganèse.....	1,4 ^{cc}
Avec le sulfate de manganèse.....	1,6
Avec le chlorure de manganèse.....	1,8
Avec le formiate de manganèse.....	7,4
Avec le benzoate de manganèse.....	15,3
Avec l'acétate de manganèse.....	15,7
Avec le salicylate de manganèse.....	16,3
Avec le lactate de manganèse.....	17,6
Avec le gluconate de manganèse.....	21,6 (1)
Avec le succinate de manganèse.....	22,1

Si l'on veut bien admettre que les sels de manganèse, en solution aqueuse, sont partiellement hydrolysés, c'est-à-dire transformés par hydratation en un mélange d'acide libre et de protoxyde de manganèse $\text{RMn} + \text{H}^2\text{O} = \text{RH}^2 + \text{MnO}$, on se rendra très bien compte du rôle des sels manganéux dans les expériences précédentes.

Le protoxyde de manganèse, on le sait, s'oxyde spontanément au contact de l'air. Cette propriété est même exploitée industriellement, dans le procédé Weldon, pour la régénération du bioxyde servant à préparer le chlore. Au cours de cette oxydation, la molécule d'oxygène libre O^2 est nécessairement scindée en deux atomes, atomes non saturés et, par conséquent, plus actifs; l'un d'eux se porte sur une molécule de protoxyde de manganèse, pour donner du bioxyde $\text{MnO} + \text{O}^2 = \text{MnO}^2 + \text{O}$, tandis que l'autre peut se fixer indifféremment sur une nouvelle molécule de protoxyde ou sur un autre corps oxydable, tel que l'hydroquinone, qui, seul, résisterait au contact de l'oxygène moléculaire.

L'expérience montre, en effet, qu'une solution d'hydroquinone

(1) Des cristaux de quinhydrone apparaissent après deux heures. Le salicylate détermine aussi la production de quinhydrone, mais beaucoup plus lentement; avec les autres sels, même le succinate, il ne s'en est pas formé. La nature de l'acide semble donc agir à la fois sur l'intensité et sur le sens de l'oxydation.

contenant en suspension du protoxyde de manganèse donne à la fois, au contact de l'air, du bioxyde de manganèse et la quinone.

Cette réaction doit donc tout d'abord se passer quand on ajoute un sel manganeux à une solution d'hydroquinone. Mais alors, il y a en présence de l'acide libre, du bioxyde de manganèse et un excès du corps oxydable. Grâce à ce dernier, dont la chaleur d'oxydation s'ajoute à celle de formation du sel manganeux, il y a réaction entre l'acide et le bioxyde $\text{RH}^2 + \text{MnO}^2 = \text{RMn} + \text{H}^2\text{O} + \text{O}$; l'atome d'oxygène se fixe sur une nouvelle quantité d'hydroquinone et le sel primitif est régénéré.

J'ai constaté, à l'appui de cette manière de voir, que le bioxyde de manganèse, stable dans l'eau acidulée, s'y réduit aussitôt en donnant un sel manganeux quand on ajoutait de l'hydroquinone. En même temps cette dernière se transforme en quinone.

Il suit de là qu'un poids déterminé de sel manganeux doit oxyder, aux dépens de l'air, un poids illimité d'hydroquinone, ou de tout autre corps pareillement oxydable, si, comme on l'a admis plus haut, sa solution aqueuse est partiellement hydrolysée. Je puis ajouter maintenant qu'une telle hydrolyse n'est pas douteuse. Il suffit, pour s'en convaincre, d'abandonner à l'air une solution diluée d'un sel de manganèse; on voit, à la longue, se former un précipité brun de bioxyde. La réaction, très lente à la température ordinaire, est beaucoup plus rapide à l'ébullition. En outre, ce sont les sels dans lesquels l'affinité de l'acide pour le métal est la plus faible, c'est-à-dire les sels à acides organiques, et surtout ceux à acides organiques de poids moléculaire élevé, qui sont les plus hydrolysables et qui donnent le plus aisément un précipité de bioxyde. Ce sont aussi ceux qui oxydent le plus rapidement l'hydroquinone.

Le principal intérêt de ces observations est de compléter, en ce qui concerne la constitution chimique et le mode d'action des oxydases, une notion qui découlait déjà des recherches que j'ai publiées sur l'intervention du manganèse dans les oxydations provoquées par la laccase (1).

Les unes et les autres nous font concevoir les oxydases comme des combinaisons spéciales du manganèse, dans lesquelles le radical acide, probablement de nature protéique et variable suivant le ferment considéré, aurait juste l'affinité nécessaire pour maintenir le métal en dissolution, c'est-à-dire sous la forme la plus pro-

(1) *Loc. cit.*

pice au rôle qu'il doit remplir. Le manganèse serait donc, dans cette conception, le véritable élément actif de l'oxydase, celui qui fonctionne à la fois comme activateur et comme convoyeur de l'oxygène; la matière albuminoïde, de son côté, apporterait au ferment les autres caractères, ceux qui se manifestent par l'analyse élémentaire, l'action des réactifs (alcool, sels) et des agents physiques (chaleur, dialyse).

(Travail fait au laboratoire de chimie du Muséum.)

N° 151. — Existence du corps protéique prévu par M. G. Bertrand dans la constitution des oxydases; par M. J. de REY-PAILHADE.

M. G. Bertrand, dans son essai sur la constitution des oxydases, arrive à la conception d'un corps protéique de formule $R''H^2$, R'' étant faiblement uni à l'hydrogène (1). La substance que j'ai découverte en 1889 et que j'ai appelée *philothion*, possède les propriétés prévues par M. Bertrand. Dans le *Bulletin* de notre Société (3^e série, 1890, t. 3, p. 171), j'en ai indiqué plusieurs propriétés dont la principale est de donner H^2S avec le soufre à froid. Ce fait assigne à ce corps la formule $R''H^2$ ou RH , l'hydrogène s'unissant facilement au soufre, à l'oxygène, au carmin d'indigo, etc., etc. Depuis, j'ai montré que le philothion est de nature albuminoïdique et un produit de synthèse des organismes vivants (2). Ce principe est très répandu dans le règne animal et se rencontre aussi dans les germes des graines en germination, tous organes à respiration très active. La laccase ne se rencontre dans ces tissus qu'en petite quantité. Au contraire les feuilles très riches en laccase ne contiennent que peu ou point de philothion. Il semble donc que, suivant les tissus, les principes protéiques de formule $R''H^2$ aient des propriétés assez différentes. Le philothion du tissu musculaire des mammifères ne peut en effet s'extraire par l'alcool faible, comme pour la levure de bière. L'existence incontestable du philothion est donc une preuve de plus de la théorie de l'oxydation de M. Bertrand. Je ferai observer toutefois que ce principe, si abondamment répandu dans le règne animal, joue, comme je l'ai déjà exposé (3), un rôle considérable dans le phénomène de la respiration. En effet les tissus animaux, hachés finement et mis au contact de l'oxygène de l'air, perdent rapidement leur philothion par oxydation. M. Ber-

(1) *Comptes rendus*, t. 124, p. 1355.

(2) *Société de biologie*, 1894, p. 455.

(3) A. GAUTIER, *Chimie biologique*, 2^e édit. p. 744.

trand, en montrant l'influence du manganèse, a précisé davantage le mécanisme.

Enfin, il faut remarquer que le philothion, par l'hydrogène qu'il cède si facilement, 1° est un puissant réducteur, un véritable ferment d'hydrogénation (1), qui hydrogène le carmin d'indigo, le tournesol en liqueur légèrement acide; 2° est aussi une substance très oxydable surtout en présence de la laccase (2).

Bref, l'existence incontestable dans les organismes vivants du philothion $R''H^2$ et de substances de constitution analogue, en présence du manganèse et probablement d'autres matières encore inconnues, permettent de concevoir assez clairement le mécanisme de la respiration des tissus par une série de combinaisons et de décompositions entre ces substances à actions chimiques opposées.

Parallèle des deux théories.

Formules de M. Bertrand.	Formules de M. de Rey-Pailhade.
$R''Mn + H^2O = R''H^2 + MnO,$	$R''H^2 + O^2 = R'' + H^2O + O,$
$MnO + O^2 = MnO^2 + O,$	$R'' + H^2O = R''H^2 + O.$
$R''H^2 + MnO^2 = R''Mn + H^2O + O.$	»

N° 152. — Sur la cryoscopie du lait et des liquides de l'organisme; par M. A. PONSOT.

On connaît les divergences des résultats de M. Winter, d'une part, et de MM. Bordas et Génin, d'autre part, sur la cryoscopie du lait.

M. Winter trouve que le point de congélation du lait pur varie de $-0^{\circ},55$ à $-0^{\circ},57$ et que le point de congélation le plus fréquent est $-0^{\circ},55$. MM. Bordas et Génin trouvent des nombres variant de $-0^{\circ},44$ à $-0^{\circ},56$; les $\frac{2}{3}$ des laits qu'ils ont examinés ont un point de congélation compris entre $-0^{\circ},52$ et $-0^{\circ},53$.

D'où : différences dans la constance du point de congélation et dans le point de congélation moyen.

De l'aveu de ces auteurs, leurs expériences ont été faites avec une erreur systématique : ni l'un ni l'autre n'ont fait la correction de surfusion. Comme ils ne donnent pas la manière dont ils ont opéré, on ne peut dire s'il n'y a pas là une cause de divergence de leurs résultats. On pourrait leur reprocher d'avoir employé des thermomètres n'ayant pas une sensibilité suffisante pour donner

(1) *Annales de l'Institut Pasteur*, 1897, p. 287.

(2) *Comptes rendus*, t. 121, p. 1162.

sûrement des différences de lectures avec la précision du $1/100$ de degré, et il me semble que M. Winter a opéré sur des quantités trop petites de liquides et même sur des quantités trop variables.

Constance du point de congélation. — Mais quelles que soient les erreurs des observations cryoscopiques, on ne peut supposer qu'elles atteignent $0^{\circ},12$ dans les expériences de MM. Bordas et Génin; aussi ces observateurs ont-ils pu dire que leurs expériences prouvaient que le point de congélation du lait était très variable.

Pour être fixé sur ce point, il n'est pas nécessaire de faire de la cryoscopie de précision, il suffit d'opérer toujours dans les mêmes conditions, avec une erreur systématique constante sur des laits différents. Il me semble que les auteurs n'ont pas fait toutes les expériences nécessaires : au lieu d'examiner seulement des échantillons de lait provenant généralement de mélanges, condition qui donne des résultats oscillant autour d'une moyenne peu variable, ils auraient dû d'abord examiner le lait d'un seul animal, au commencement, au milieu et à la fin de chaque traite, aux diverses époques de l'année, avec un régime de nourriture variable. Avant tout, l'authenticité, la pureté d'un échantillon de lait devraient être indiscutables.

Point de congélation moyen. — MM. Bordas et Génin ont trouvé pour point de congélation moyen du lait — $0^{\circ},52$ ou — $0^{\circ},53$. Les échantillons qu'ils ont examinés avec moi ont donné des nombres variant de — $0^{\circ},512$ à — $0^{\circ},529$. Ils ont pu, avec raison, regarder ces résultats comme très concordants : la correction de surfusion faite sur les derniers résultats les ayant diminués de $0^{\circ},007$. Le coefficient de correction a été $1,014$ en moyenne.

M. Winter avait cru pouvoir accorder ses résultats avec les précédents, en admettant que le coefficient de correction, d'après mes expériences, était de $1,06$; comme on le voit, il n'en est rien et il subsiste toujours une différence de $0^{\circ},03$ entre les points de congélation moyens. La nature des laits examinés n'est peut-être pas étrangère à cette discordance, et il me paraît hors de doute que, pour être fixé sur ce point, il est de toute nécessité que, dans les expériences ultérieures, les auteurs commencent d'abord par faire des mesures cryoscopiques exemptes de toute erreur.

Application à la recherche du mouillage. — Tant que les questions précédentes ne seront pas tranchées, il sera difficile de fixer l'emploi de la cryoscopie dans la recherche du mouillage. D'après les écarts admis par M. Winter lui-même, $0,02$, certains laits peuvent être mouillés au $1/25$ et même au $1/20$ sans qu'on puisse s'en douter après les déterminations cryoscopiques. S'il subsiste

entre les auteurs une incertitude de 0,02 à 0,03 sur le point de congélation minimum d'un lait pur, on voit que le mouillage pourra être porté au 1/10, sans que, par la cryoscopie, on puisse affirmer qu'il y a eu fraude.

D'ailleurs, le mouillage, au lieu d'être effectué avec de l'eau pure, peut l'être avec de l'eau tenant en solution des matières salines existant déjà dans le lait, de sorte que son point de congélation restera invariable. Si on ne dépasse pas certaines limites, cette fraude, absolument masquée pour la cryoscopie, n'empêchera pas le lait d'être propre à la consommation.

Congélation des liquides de l'organisme. — Les recherches de M. Winter sur la congélation du lait ne sont qu'une partie accessoire de recherches plus étendues sur la congélation de liquides retirés de l'organisme. Il a énoncé qu'un certain nombre de ces liquides ont le même point de congélation, qu'ils sont dès lors équimoléculaires, et que l'organisme est en équilibre osmotique.

Ce sont des conséquences bien remarquables, mais elles me paraissent tirées de résultats bien peu solidement établis.

1° Dans un tableau du point de congélation de liquides de ponction d'hydrocèle, d'ascite, etc., les points de congélation varient de 0°,50 à 0°,60. Ce sont de bien grandes différences pour pouvoir être traitées de très petits écarts dus à des oscillations autour de l'équilibre final.

2° On sait que deux solutions ayant même point de congélation ne sont pas généralement équimoléculaires.

3° Deux solutions ayant même point de congélation dans une condition de pression donnée sont en équilibre osmotique sous cette pression à la température de congélation ; mais elles ne le sont pas généralement à toutes les températures et en particulier à la température de l'organisme.

4° Lorsque deux solutions ont une différence de 0°,01 dans leur point de congélation, si ces solutions suivent les lois de la plupart des solutions de substances organiques, en supposant que la moins concentrée supporte à son point de congélation la pression atmosphérique, on calcule que, pour qu'elles soient en équilibre osmotique, il faudra exercer sur la plus concentrée un excès de pression de 0,11 d'atmosphère. En général, cet excès de pression sera plus grand, et on ne peut le négliger pour dire que l'organisme est en équilibre osmotique.

On peut remarquer toutefois que des forces de cet ordre de grandeur peuvent être développées dans l'organisme : c'est à ce

point de vue que les expériences de M. Winter présentent un réel intérêt. Il est regrettable que l'auteur ne les ait pas faites avec précision.

N° 153. — Sur le dosage de l'oxyde de fer et de l'alumine dans les phosphates ; par MM. N. BLATTNER et J. BRASSEUR.

Les méthodes suivantes ont été étudiées au laboratoire des établissements Kuhlmann, à Loos :

1° La *méthode acétique*, ou plus exactement la méthode à l'acide acétique et à l'ammoniaque, dans la forme indiquée par MM. Maret et Delattre ;

2° La *méthode de E. Glaser*, basée sur la séparation préalable de la chaux ;

3° La *méthode de H. Lasne*, par séparation de l'alumine à l'état de phosphate au moyen de soude caustique, d'hyposulfite et d'acétate d'ammonium ;

4° La *méthode de V. Gruber*, analogue à la précédente ;

5° La *méthode de Th. Gladding*, basée sur le même principe, avec emploi de la potasse caustique au lieu de la soude ;

6° La *méthode de R. T. Thomson*, par précipitation directe du phosphate de fer et d'alumine au moyen de l'ammoniaque.

MM. Blattner et Brasseur ont été amenés aux conclusions suivantes :

1° *Méthode acétique*. — Elle doit être rejetée : les chiffres que l'on trouve pour l'alumine sont presque toujours beaucoup trop faibles, le liquide acétique maintenant en dissolution une quantité d'alumine sensiblement constante.

2° La méthode Glaser, dite à l'alcool, donne des résultats suffisamment exacts lorsque les phosphates sont exempts de manganèse. Elle est rapide et facile à exécuter.

3° La méthode à la soude caustique donne des résultats scientifiquement exacts lorsqu'on observe tous les détails du procédé tels que les a décrits H. Lasne (*Bull. Soc. chim. de Paris*, 1896, t. 15, p. 118).

4° La méthode de V. Gruber (décrite dans la *Zeitsch. f. ang. Chemie*, 1896, p. 741) n'est autre que la précédente abrégée, ou plutôt mutilée. Elle donne des résultats inexacts et doit être rejetée sans hésitation.

5° La méthode à la potasse caustique, publiée par Gladding (*Journal of the American Chemical Society*, n° 8, 1896) est ana-

logue à celle de Lasne, dont elle diffère par des modifications dans les détails d'exécution qui peuvent devenir des causes d'erreur.

6° La méthode par précipitation directe, assez délicate pour arriver à la neutralisation rigoureuse (qui est indispensable), donne des résultats variables, selon la nature du phosphate, et le précipité contient toujours de la chaux.

**N° 154. — Sur le dosage de la caféine dans le café ;
par M. E. TASSILLY.**

On peut classer en trois groupes les méthodes de dosage de la caféine dans le café :

1° On épuise par le *chloroforme* à chaud dans un digesteur le café sec ou humide, seul ou en présence d'une base (chaux, magnésie, ammoniacque).

2° On épuise le café par l'*eau* chaude et, après divers traitements, la solution aqueuse est ou agitée avec du chloroforme ou évaporée avec de la magnésie et traitée par le même dissolvant à chaud dans un digesteur.

3° On épuise le café seul ou mêlé à un alcali (chaux, magnésie) par une *solution d'un sel organique* (benzoate ou salicylate de sodium), et on épuise par le chloroforme à froid le soluté obtenu.

Je vais rapidement passer en revue ces diverses méthodes, afin d'en rendre plus compréhensible l'étude critique.

I. — Description des méthodes.

1° *Méthodes du 1^{er} groupe.* — Parmi les méthodes permettant de doser la caféine dans le café et le thé, l'une des plus anciennes est due à Commaille. Perfectionnée depuis par M. Cazeneuve, elle consiste à épuiser dans un digesteur par le chloroforme bouillant un mélange de chaux éteinte avec la substance considérée.

Le soluté chloroformique est évaporé à sec, puis repris par l'eau qui, chassée à son tour par évaporation, laisse un résidu de caféine généralement colorée et mêlé à des matières grasses et résineuses.

M. Petit a montré depuis que pour obtenir la totalité de la caféine du thé, en employant cette méthode, il fallait que le mélange demeurât légèrement humide pour l'épuisement par le chloroforme.

Le même auteur détruisait en même temps les critiques de MM. Paul et Cownley, relativement au pouvoir qu'aurait eu la magnésie et surtout la chaux de céder la caféine partiellement au

chloroforme, mais intégralement à l'alcool, en montrant que la présence ou l'absence d'eau dans le mélange influait seule sur les rendements, ceux-ci étant d'ailleurs plus élevés avec l'alcool étendu qu'avec l'alcool absolu.

M. Petit niait en même temps l'utilité d'un alcali pour obtenir la totalité de la caféine du thé et admettait le bien fondé de ses observations relativement au café.

MM. Grandval et Lajoux traitent le café par un mélange éthéro-ammoniacal, épuisent ensuite le magma pâteux obtenu par le chloroforme à chaud dans un digesteur. Le résidu laissé par l'évaporation du chloroforme est repris par l'eau acidulée sulfurique. La solution rendue ammoniacale est évaporée à sec. On reprend par le chloroforme qui, par évaporation, donne de la caféine présentant un assez bel aspect.

2° *Méthodes du 2° groupe.* — Dans la méthode de MM. Domergue et Nicolas, une infusion de café est traitée par une solution d'acétate mercurique. On filtre et le liquide filtré est évaporé à sec avec un mélange de sable et de magnésie. On traite le produit de l'évaporation par le chloroforme à chaud dans un digesteur.

M. Dvorkovitch fait avec le café 3 infusions suivies de 2 décoctions fournissant, au total, 1 litre de liquide pour 10 gr. de substance. Ce liquide est traité par la baryte, puis filtré. Après agitation avec de l'éther de pétrole, on extrait la caféine de la liqueur résultante par le chloroforme à froid.

M. Guillot se contente de faire bouillir le café avec de l'eau et de la chaux, épuisant ensuite la solution aqueuse par du chloroforme.

A ce groupe se rattache le procédé indiqué par M. Macquaire pour le *maté*. Il consiste en un traitement par l'eau bouillante dans un digesteur, suivi d'un épuisement de la solution additionnée d'ammoniaque par le chloroforme à froid. Le résidu laissé par l'évaporation du chloroforme est repris par l'eau acidulée sulfurique. La solution acide est évaporée et le résidu est repris par du chloroforme qui abandonne la caféine par évaporation.

3° *Méthodes du 3° groupe.* — Dans le 3° groupe de méthodes, on épuise le thé ou le café par une solution d'un sel organique. On épuise ensuite par le chloroforme dans une boule à décanter la solution rendue légèrement alcaline.

M. Herlant emploie une solution de benzoate de sodium à 5 0/0 et opère par macération à chaud, le café étant au préalable mélangé à de la chaux. M. Gorges préfère le salicylate de sodium à 1 0/0 et opère par simple lixiviation sans faire intervenir aucun alcali.

II. — *Critique des méthodes.*

Voyons maintenant quelles sont les critiques qu'on peut apporter à ces diverses méthodes.

Je rappellerai d'abord les difficultés que présente la dessiccation de la caféine hydratée, sous l'influence d'une élévation de température. Il est donc préférable de peser la caféine après cristallisation dans le chloroforme, sinon il faut, après l'évaporation du dissolvant aqueux, maintenir la caféine hydratée sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant.

J'ai établi, d'autre part, que si l'on emploie un alcali pour faciliter l'extraction de la caféine, il faut préférer la magnésie à la chaux, cette dernière provoquant la décomposition de la caféine, avec production d'ammoniaque, en présence de l'eau à 100°.

C'est surtout à propos du procédé de M. Guillot que cette remarque peut présenter de l'intérêt. En effet, la proportion de chaux employée dans cette méthode est beaucoup trop considérable, ainsi que l'ont déjà fait remarquer à la Société de pharmacie MM. Bürcker et Barillé.

M. Biérix, dans son ouvrage *le Thé*, attribue à la chaux la propriété de retenir certains principes étrangers et de contribuer ainsi à la purification de la caféine.

Or, il nous a semblé, en ce qui concerne le café, que la magnésie jouissait de ce pouvoir à un degré beaucoup plus considérable.

Enfin, quand on opère sans aucun alcali, ce qui est le cas du procédé de M. Petit, le produit final obtenu est très impur, et si l'on veut le purifier par la méthode de MM. Grandval et Lajoux, le procédé devient extrêmement pénible et le résultat incertain. Le procédé Commaille, modifié par M. Cazeneuve, donne des nombres trop forts si l'on pèse la caféine brute et trop faibles si on la purifie par la méthode de MM. Grandval et Lajoux.

La méthode indiquée par ces deux auteurs, appliquée intégralement, donne un produit d'aspect satisfaisant; mais les résultats paraissent un peu faibles comparés à ceux obtenus avec les méthodes du 3^e groupe.

Le procédé de MM. Paul et Cownley, ainsi que l'ont constaté MM. Cazeneuve et Biérix, est trop long pour entrer dans la pratique.

La méthode de MM. Domergue et Nicolas fournit un produit légèrement souillé de matières étrangères; cependant elle donne des résultats suffisants dans la plupart des cas et présente l'avantage d'être assez rapide. M. Delecour a indiqué récemment un procédé de dosage à peu près analogue, mais dans lequel l'épuise-

ment par le chloroforme se fait à froid. La faible quantité de substance sur laquelle opère l'auteur fournit une quantité de caféine (1 à 2 centigr.) vraiment trop faible pour qu'on puisse en déduire des chiffres présentant quelque garantie.

Dans le procédé de M. Dvorkovitch, présenté pour le thé, il est préférable d'employer, quand il s'agit du café, de la baryte à 1 0/0 et du chlorure de sodium à 5 0/0, au lieu de baryte à 4 0/0 et de chlorure de sodium à 20 0/0. Ces modifications ont pour but d'éviter les émulsions lors de l'épuisement par le chloroforme, qui d'ailleurs se fait assez rapidement et sans inconvénients. Comme dans le procédé de MM. Domergue et Nicolas, il est bon de reprendre par l'eau la caféine obtenue afin de la purifier. Ceci entraîne la dessiccation de la caféine sur l'acide sulfurique jusqu'à poids constant et introduit des complications qui diminuent la valeur de ces deux méthodes.

La méthode indiquée par M. Macquaire pour le *maté* donne avec le café un produit propre, mais le rendement est faible et les difficultés d'épuisement assez considérables, par suite de la richesse du café en matières grasses, rendent ce procédé très pénible dès l'abord.

Dans le procédé Herlant, il y a lieu de remplacer la chaux par la magnésie pour les raisons développées plus haut, et le benzoate par le salicylate, ce dernier sel dissolvant à poids égal plus de caféine que le premier.

On sait, en effet, d'après M. Tanret, que pour dissoudre 2^{gr},12 de caféine, il faut :

Benzoate de soude.....	2.88
Cinnamate de soude.....	1.70
Salicylate de soude.....	1.60

En suivant les indications de M. Herlant, il a fallu, pour obtenir la même quantité de caféine en opérant sur 10^{gr},6 de café, 200 cc. de benzoate de soude à 5 0/0, soit 4 épuisements effectués en 48 heures, ou bien 100 cc. de salicylate à 5 0/0 et 2 épuisements effectués en 24 heures.

Au mois de juillet dernier, M. Gorges a également préconisé l'emploi du salicylate de soude. Sa méthode consiste à lixivier 5^{gr},6 de café en poudre fine avec une solution de salicylate de soude à 1 0/0. Pour rendre l'épuisement complet, nous avons dû employer environ 500 cc. de cette solution. On concentre ensuite jusqu'à 50 cc. et on épuise par le chloroforme à froid dans une boule à décanter.

L'inconvénient des méthodes dans lesquelles on emploie un sel organique réside dans la difficulté qu'il y a d'épuiser les solutions par le chloroforme sans produire d'émulsion.

M. Gorges les évite à vrai dire en opérant dans une boule de petite dimension entièrement remplie, mais l'avantage qu'on en retire est malheureusement compensé par l'augmentation de la durée de l'opération.

En dehors de ces considérations, les procédés de M. Herlant et de M. Gorges fournissent de bons résultats, et la caféine obtenue est sensiblement pure.

Voici les chiffres obtenus par ces diverses méthodes en se plaçant dans les meilleures conditions de précision et en opérant sur un échantillon de café en cerises d'Haïti décortiqué, broyé et séché à 100° jusqu'à poids constant. La perte en eau a été de 10,02 0/0.

	Caféine par 100 gr. de café desséché à 100°.
Méthode Gorges	1.78
— Herlant (salicylate)	1.77
— Domergue et Nicolas	1.70
— Dvorkovitch	1.68
— Herlant (benzoate)	1.67
— Grandval et Lajoux	1.60

soit en moyenne 1,70 pour le café desséché à 100° et en ramenant au café vert, 1,53 0/0.

Les autres méthodes que j'ai examinées ont donné des chiffres s'écartant davantage de ceux-ci.

	Caféine 0/0.	
	Avec la chaux.	Avec la magnésie.
Méthode Commaille-Cazeneuve ...	2.18	1.90

En purifiant les produits obtenus par le procédé de MM. Grandval et Lajoux, on trouve :

	Caféine 0/0.
Méthode Commaille-Cazeneuve	1.20
— Petit	1.30

On voit que la méthode de Commaille modifiée par M. Cazeneuve, de même que celle de M. Petit, donnent des résultats trop forts par suite de l'impureté des produits. Si on purifie ceux-ci en suivant la méthode de MM. Grandval et Lajoux, on obtient des nombres trop faibles. La méthode de M. Petit, qui peut donner de bons résultats avec le thé, ne paraît pas applicable au café.

Conclusion. — Les méthodes du 1^{er} groupe ne donnent que des résultats incertains, sauf celle de MM. Grandval et Lajoux.

Les méthodes au benzoate et au salicylate fournissent un produit sensiblement pur, mais demandant beaucoup de temps.

Le procédé de M. Dvorkovitch et celui de MM. Domergue et Nicolas donnent des résultats suffisants dans tous les cas où le

manque de temps ne permet pas d'employer le procédé de M. Gorges ou celui de M. Herlant.

N° 155. — Sur un nouveau procédé de dosage de la caféine dans le café; par M. E. TASSILLY.

Si l'on admet avec Payen que dans le café la caféine est en majeure partie combinée à l'acide chlorogénique ou cafétannique, sous forme de cafétannate de caféine et de potassium, comme ce sel est à peu près insoluble dans les dissolvants neutres, par exemple l'alcool absolu, et, par contre très soluble dans l'eau, on en déduit aisément qu'il y a avantage à employer l'eau pour extraire la caféine du café.

Ce traitement par l'eau dans un digesteur, comme l'a indiqué M. Macquaire pour le maté, présente des inconvénients avec le café, car si l'on emploie, comme cet auteur, l'appareil de Soxhlet à siphon, quand celui-ci s'est amorcé une première fois, la liqueur mousse sans cesse et l'épuisement se fait très mal, à moins de changer l'eau du ballon chaque fois que le siphon vient de fonctionner, ce qui présente de nombreux inconvénients. Aussi est-il préférable d'employer la méthode de Dvorkovitch.

La solution étant évaporée à sec au bain-marie, le résidu est traité par 1 ou 2 centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 0/0, puis repris par l'eau bouillante. L'extraction de la caféine peut alors se faire, soit par le chloroforme à froid dans une ampoule à robinet, la solution étant rendue ammoniacale, soit en traitant par le chloroforme à chaud dans un digesteur le résidu de l'évaporation de la solution aqueuse en présence de manganésie et de sable.

Voici, d'ailleurs, avec tous les détails que comporte sa réalisation parfaite, la méthode que jé propose.

On prend 10 gr. de café pulvérisé et sans résidu, on traite par 200 cc. d'eau bouillante, on laisse infuser 10 minutes, on décante et on renouvelle deux fois cette opération. On ajoute 200 cc. d'eau et on chauffe jusqu'à ce que la liqueur commence à se colorer, on décante, on effectue dans les mêmes conditions une seconde décoction et on réunit le liquide décanté aux autres portions déjà obtenues, ce qui donne en tout un litre de liquide.

La liqueur est séparée en deux parties égales de 500 cc. correspondant chacune à 5 gr. de café.

On évapore à sec au bain-marie, on ajoute 1-2 cc. d'acide sulfurique à 10 0/0 et on laisse en contact en formant avec un agitateur une sorte de bouillie. On reprend ensuite par l'eau bouillante par petites portions, on filtre les liqueurs et on continue cette opération

jusqu'à ce que l'épuisement soit complet, ce que l'on vérifie en ajoutant une goutte d'une solution concentrée de tannin au liquide refroidi qui, s'il ne contient plus de caféine, ne doit pas se troubler.

On peut encore appliquer une des réactions employées par M. Gaucher, notamment celle qui consiste à ajouter quelques gouttes d'une solution concentrée de vanadate d'ammoniaque à une solution chlorhydrique de caféine. La présence de cet alcaloïde est mise en évidence par une coloration rouge sang assez intense. Cette réaction est du même ordre de sensibilité que la réaction au tannin, soit 1/2000. Enfin on peut se servir de la réaction mentionnée au *Codex*.

De la solution aqueuse, légèrement sulfurique, on peut extraire la caféine par deux procédés :

1° On évapore à sec en ajoutant vers la fin de l'opération 20 gr. de sable quartzeux lavé et 2 gr. de magnésie calcinée. Le mélange bien sec est placé dans un digesteur et traité par 100 gr. de chloroforme à chaud pendant 3 à 4 heures, jusqu'à ce qu'une goutte du dissolvant recueillie sur un verre de montre s'évapore sans résidu. On distille ensuite le chloroforme au bain-marie et l'on pèse le résidu.

2° La solution sulfurique est additionnée d'ammoniaque, l'épuisement se faisant mieux qu'en la liqueur acide, puis agitée dans une boule à décanter, ou mieux, dans un flacon bien bouché. On répète cette agitation autant de fois qu'il est nécessaire en renouvelant plusieurs fois le chloroforme. La quantité employée peut atteindre 500 gr. Quand ce dissolvant n'entraîne plus rien, on distille doucement la plus grande partie du chloroforme, on décante le restant, on rince deux ou trois fois avec du chloroforme, on réunit les liqueurs et on laisse évaporer à l'air libre.

Ce procédé, un peu plus long que le précédent, donne de meilleurs rendements et un produit parfaitement propre.

Je ferai remarquer qu'en opérant sur 10 gr. de café, on peut effectuer les deux en même temps et obtenir ainsi un contrôle.

La méthode dans laquelle on emploie le chloroforme à froid, donne toujours des nombres un peu plus forts que ceux obtenus par le procédé dans lequel on épuise par le chloroforme à chaud dans un digesteur.

En résumé, la méthode que je propose comporte :

- 1° Traitement par l'eau et évaporation à sec ;
- 2° Traitement par l'acide sulfurique ;
- 3° Dissolution de la caféine dans l'eau bouillante ;
- 4° Ici on peut adopter une des deux méthodes suivantes :

A. Évaporation à sec en présence de sable et de magnésie suivie d'un épuisement par le chloroforme à chaud dans un digesteur ;

B. Addition d'ammoniaque et épuisement par le chloroforme à froid dans une boule à décanter.

Voici quelques chiffres, les cafés ayant été au préalable desséchés à 110°.

	CAFÉ DE :		
	Nlle-Calédonie.	Liberia.	Moka.
Nouveau procédé (CHCl ³ à froid)	1.44	1.40	1.18
— — (CHCl ³ à chaud)	1.36	1.30	1.08
Méthode Domergue et Nicolas	1.34	1.30	1.16
— Gorges	1.40	»	»
— Herlant	»	1.35	»
— Delecour	1.40	»	»
— Dvorkovitch	»	»	1.12
Perte en eau à 110°	8.01	9.89	11.31

Je me suis assuré qu'après l'épuisement par l'eau, le café ne contenait plus de caféine en traitant le résidu, soit par le chloroforme à chaud en présence de magnésie, soit par le salicylate de soude en solution aqueuse et le chloroforme à froid. Dans les deux cas, je n'ai pu extraire de caféine en opérant sur 25 gr. de café.

Pour m'assurer que dans l'opération il n'y avait pas de perte de caféine et déterminer le degré de précision de la méthode, j'ai opéré de la façon suivante : J'ai traité 10 gr. de café par l'eau, comme il a été dit. Dans la moitié de la solution obtenue, 500 cc., j'ai ajouté, 0^{gr},1 de caféine anhydre et rien dans l'autre moitié. J'ai terminé le dosage en opérant parallèlement sur les deux liqueurs. J'ai extrait finalement :

	Caféine.
De la 1 ^{re} solution	0,165 ^{gr}
De la 2 ^e solution	0,072
	0,093

La différence, 0,093, correspond à la caféine ajoutée, soit 0,100. L'écart est de 0^{gr},007. Le nombre des épuisements au chloroforme n'a pas dépassé quatre en employant chaque fois 125 cc. de ce dissolvant.

Ces diverses données m'ont encouragé à présenter ce mode de dosage de la caféine, pensant qu'il pouvait occuper une place honorable à côté des procédés actuellement en usage.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 23 JUILLET 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

M. MOUNEYRAT est nommé membre résident.

M. MAUMENÉ présente à la Société son livre intitulé : *Application rigoureuse des deux lois générales de l'action chimique.*

La Société a reçu :

Deux fascicules de l'*Académie des sciences de Chicago* ;

Un opuscule de M. E. Tennery Brewster, intitulé : *A measure of variability and the relation of individual variations to specific differences* ;

Le 12^e fascicule des *Atti della Reale Accademia dei Lincei* ;

Le programme des prix à décerner en 1898 par la Société industrielle de Mulhouse.

Le Président informe la Société des décisions suivantes prises par le Conseil.

En ce qui concerne les Archives :

1^o Les Archives ne pourront être consultées qu'avec l'autorisation du Président de la Société. En cas de refus de celui-ci, appel pourra être porté devant le Conseil.

2^o Toute pièce concernant les intérêts ou les affaires de la Société devra être envoyée aux Archives par les soins du secrétaire et ne pourra en être distraite sous aucun prétexte.

En ce qui concerne la Bibliothèque et les périodiques :

1^o Les ouvrages périodiques reçus par la Société restent sa propriété ;

2^o La Société ne fournit plus les journaux aux rédacteurs ;

3° Les exemplaires vont directement à la Bibliothèque de la Société.

Toutefois, pour ceux qui sont reçus en double, un exemplaire est remis au secrétaire général, qui en est le dépositaire et le remet à son successeur.

M. BÉCHAMP expose les résultats de ses expériences sur la fermentation alcoolique sans sucre.

M. MAUMENÉ regarde la question des fermentations comme encore très obscure. Les ferments peuvent être divisés en 2 classes :

1° Les ferments solides, les membranes de la levure, par exemple ; ils agissent par leur minceur, c'est-à-dire par les actions capillaires assez fortes en ce cas pour produire les actions chimiques, comme il l'a indiqué dès 1858, presque en même temps que M. Hermite le prouvait par de savants calculs.

Si M. Béchamp obtient des fermentations avec la craie de Sens, c'est aux tests excessivement minces contenus dans cette craie que l'action capillaire et l'action chimique sont dues.

2° Les ferments solubles qui se réduisent à un seul, l'eau ; c'est elle qui décompose les sels et fait agir l'acide et la base à poids égaux, comme je l'ai expliqué la même année.

L'hydrolyse, les actions hydrolytiques expliquent avec la plus extrême évidence les faits du vieillissement des vins et tous les faits analogues.

M. A. Gautier les admet dans la cellule et adopte le mot, sinon l'action à poids égaux.

M. BÉCHAMP. — Il importe de donner aux paroles de M. Maumené la plus grande attention, car elles permettent de préciser un point de l'histoire des fermentations, en même temps qu'un point de doctrine.

En 1854, on admettait à la fois l'altération spontanée des matières organiques en général, même des dissolutions aqueuses du sucre de canne, et la propriété des matières albuminoïdes de devenir ferments solubles et ferments insolubles, ou bien d'être personnellement des ferments. Surtout on ne croyait pas que les moisissures, les infusoires qui apparaissaient dans les matières s'altérant fussent la cause de ces altérations ; on disait même que l'altération préalable de ces matières, altération que l'on appelait fermentation, était la condition de la naissance de ces moisissures et infusoires. Il y avait deux hypothèses pour expliquer la naissance de ces microorganismes : ceux qui tenaient qu'ils étaient la

cause de l'altération disaient qu'ils avaient pour origine des *germes* de l'air ; les autres disaient qu'ils étaient les produits de la génération spontanée. En 1858, M. Pasteur, tant l'hypothèse des germes de l'air était regardée comme non fondée, M. Pasteur, dis-je, soutint que tous les ferments, comme la levure de bière elle-même, prenaient spontanément naissance de la matière albuminoïde des milieux fermentescibles. Telle est l'histoire avant 1857.

De 1853 à 1857, j'ai expérimenté et j'ai enfin réussi à démontrer qu'à la température ordinaire, le sucre de canne pur en solution aqueuse s'intervertit au contact de l'air, parce que des moisissures y apparaissent. Or, le sucre de canne et l'eau ne pouvant donner naissance à rien d'organisé et vivant par génération spontanée, j'ai conclu que ces moisissures avaient pour origine les germes de l'air. *C'a été la première vérification de l'hypothèse des germes atmosphériques.* En même temps, je démontrais qu'à l'abri de ces germes, les solutions aqueuses du sucre de canne restaient indéfiniment inaltérées. Quant à la manière dont les moisissures opèrent l'intervention, j'ai démontré que c'était par le moyen d'un ferment soluble qu'elles forment en elles-mêmes et qu'elles sécrètent à propos. *C'a été la première démonstration que les ferments solubles ne sont point des principes d'altération, mais de purs principes immédiats.* Enfin, je m'assurai qu'avec le temps, ces mêmes moisissures, après avoir interverti le sucre de canne, produisaient de l'alcool et de l'acide acétique. Et *c'a été la première démonstration que les moisissures étaient de vrais ferments*, des ferments authentiques, sur l'organisation desquels on ne pouvait hésiter, puisqu'elles sont de vrais végétaux.

Je rappelle, pour mémoire, que c'est en développant les conséquences de ces recherches que j'ai démontré que, comme les moisissures, les cellules de la levure de bière contiennent, préformé en elles, le ferment soluble qui intervertit le sucre de canne avant que débute la fermentation alcoolique, et que ce ferment soluble, je l'ai nommé *zymase*, pour marquer son lien de dépendance et son analogie avec la diastase.

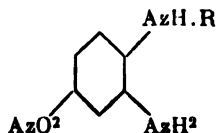
Je rappelle aussi mes recherches sur les microzymes des calcaires, capables de sécréter une zymase qui fluidifie l'empois sans le saccharifier et qui produisait ensuite de l'alcool, de l'acide acétique, de l'acide lactique, etc.

Eh bien, M. Maumené m'est témoin qu'en 1854 et même plus tard, on ne savait pas que les moisissures qui apparaissent dans l'eau sucrée fussent capables d'intervertir le sucre de canne, et encore moins qu'elles fussent un ferment. Il affirme encore aujour-

d'hui que tous les phénomènes d'action zymasique et de fermentation, que j'attribue aux fonctions physiologiques des moisissures des cellules de levures et des microzymes des calcaires, sont des phénomènes d'*hydrolyse* (mot qu'il a formé et qui d'une certaine façon est bon), déterminés par la *capillarité*, ce qui revient aux explications des phénomènes de fermentation par les causes occultes appelées actions *de contact, de présence, catalytique, etc.* Mais j'avoue que je ne connais pas de phénomènes hydrolytiques comparables à la liquéfaction de l'empois et la saccharification de la matière amyliacée, à l'interversion du sucre de canne, au dédoublement de l'amygdaline et des autres glucosides, etc., s'accomplissant par l'eau seule, aux basses températures; toujours il faut faire intervenir un agent qui détermine la réaction par hydratation : un acide, une zymase, etc. J'affirme, et j'en ai de nombreuses preuves, que jamais l'interversion du sucre de canne et l'hydrolyse d'une foule d'autres principes immédiats ne se produisent par l'eau seule, dans les conditions de mes expériences.

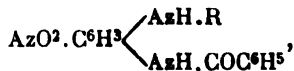
M. WINTER rappelle le but de ses recherches physiologiques et en résume sommairement les résultats fondamentaux. Il fait remarquer qu'en ce qui concerne le point de congélation du lait, il ne semble pas qu'il puisse subsister un doute sur sa constance, et pense que ce moyen doit entrer dans la pratique courante, à la condition qu'on se mette d'accord sur une méthode de congélation uniforme, simple et aussi exacte que possible.

M. MUTTELET a fait réagir le chlorure de benzoyle sur les orthodiamines monosubstituées du genre

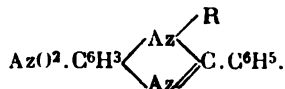


où R est un radical gras ou aromatique.

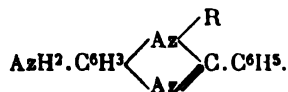
Il a obtenu, suivant les conditions de l'expérience, soit un dérivé benzoylé



soit un anhydride de ce dérivé benzoylé



Ces anhydrides, réduits par l'étain et l'acide chlorhydrique, ont donné des bases diazotables de formule



L'auteur a également préparé des dérivés nitrés de quelques-uns de ces anhydrides et les produits de réduction de ces dérivés nitrés.

Il continue l'étude de ces différents composés et décrira dans un prochain mémoire les propriétés tinctoriales des matières colorantes azoïques obtenues avec les amines qu'il a préparées.

M. PONSOT communique à la Société les premiers résultats de ses mesures osmotiques faites à 11°,8 au fond d'un puits du laboratoire de recherches physiques de la Sorbonne, et à 0°,8 dans une glacière de la brasserie de MM. Dumesnil, à Paris.

La pression osmotique de deux solutions très étendues, environ 0^{rr},24 à 0^{rr},62 par litre, a été trouvée égale à la pression calculée d'après la relation de Van't Hoff en admettant $i = 1$.

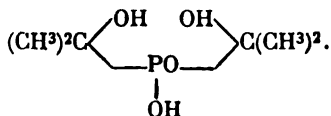
D'où une grande concordance avec ses mesures cryoscopiques.

M. PONSOT conclut que les mesures osmotiques et cryoscopiques sont opposées à toute dissociation du sucre dans les solutions aqueuses étendues.

M. DELÉPINE ayant été amené, à la suite d'études thermochimiques, à s'occuper de l'hydrobenzamide, de l'amarine et de la lophine, expose quelques observations confirmant la généralité des lois thermiques. Il montre que l'amarine n'existe pas sous deux états allotropiques, comme l'avait indiqué Claus.

M. FREUNDLER a continué, en collaboration avec M. ETAIX, l'étude qu'il avait entreprise sur les variations du pouvoir rotatoire dans la série de l'acide méthyladipique.

M. C. MARIE a étudié l'action de l'acide hypophosphoreux sur l'acétone. Il a obtenu ainsi un acide cristallisé dont les propriétés sont celles d'un acide dioxyposphinique



L'auteur se propose d'étendre la même réaction à d'autres corps

à fonction cétonique, et d'étendre l'action de l'acide phosphoreux dans les mêmes conditions.

M. TANRET, en réponse à MM. Brandes et Stoehr, qui contestent les formules de ses glucosines, montre que ces auteurs ont suivi un traitement tout différent du sien ; il n'est donc pas étonnant qu'ils aient obtenu d'autres bases que lui, de la pyridine notamment.

M. TANRET expose ensuite ses recherches sur la membrane cellulaire des champignons. Quant on chauffe la fongine de Braconnot pendant une dizaine d'heures à 100° avec de l'acide sulfurique à 2 0/0, elle subit une transformation moléculaire telle que si, après lavage, on la traite par de la soude étendue, elle s'y dissout partiellement ; une addition d'acide en précipite ensuite un hydrate de carbone qui, en s'hydrolysant, donne du glucose ordinaire. Cet hydrate de carbone accompagne ainsi la chitine que MM. Gilson et Winterstein ont montré exister dans les champignons. M. Tanret a trouvé que la chitine manque complètement dans la levure de bière.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 156. — Observations sur les spectres des composés ; par M. A. de GRAMONT.

Des confusions et des erreurs se produisent assez souvent au sujet des spectres d'émission obtenus au moyen des composés : sels, oxydes ou dissolutions. J'en ai trouvé de récents exemples dans plusieurs travaux originaux et dans les traités didactiques de spectroscopie. Il m'a donc semblé utile de préciser ici la notion de deux classes fondamentales, bien tranchées, de spectres fournis par les corps composés et auxquelles peuvent se ramener toutes les autres.

1° Les *spectres de lignes*, dus aux éléments eux-mêmes et probablement à l'atome du corps simple mis en liberté, soit par la chaleur d'une flamme à température très élevée, soit par l'étincelle électrique. On pourrait les appeler : *spectres atomiques*.

2° Les *spectres de bandes*, dus aux composés volatilisés et non décomposés par les flammes aux températures relativement peu

élevées où on les produit. Ils sont dus à la molécule du composé et varient avec la nature de celui-ci. Ils sont différents avec les divers sels d'une même série d'un seul métal. On pourrait les appeler : *spectres moléculaires*.

Certains spectres de bandes, produits dans des circonstances toutes spéciales, forment encore une troisième catégorie dont nous n'aurons pas à parler ici ; ce sont les spectres de bandes cannelées et résolubles en groupes de lignes que donnent, dans des tubes à basse pression, certains corps simples libres. Bien que s'obtenant à la pression ordinaire, le spectre de Swan rentre dans cette troisième catégorie.

Avec les procédés usuels dans les laboratoires, flamme du bec Bunsen ou du chalumeau, étincelle électrique de la bobine seule éclatant soit sur une dissolution, soit sur un sel fondu, on observe en général un mélange des deux classes 1 et 2 de spectres : *lignes* principales du métal ou des métaux contenus dans le sel partiellement décomposé par la source calorifique, et *bandes* (non résolubles en groupes de lignes) dues soit au sel lui-même, soit à des composés plus simples et plus résistants, par exemple bandes d'oxydes qui résultent de la rupture de la molécule saline. C'est à cette catégorie mixte de spectres que se rapportent la plupart des belles planches gravées de l'Atlas des « spectres lumineux » de M. Lecoq de Boisbaudran. Faute de s'être rendu compte des idées ci-dessus exposées, certains savants étrangers se sont étonnés de ne pas voir apparaître dans les spectres des métaux, directement étudiés par eux dans l'arc ou l'étincelle, une partie des raies figurées dans l'Atlas de M. de Boisbaudran et qui sont en réalité des bandes plus ou moins étroites dues au sel ou à l'oxyde lui-même. Il en a été ainsi pour le cuivre, l'argent, le potassium, l'or..., et M. Lecoq de Boisbaudran a répondu récemment en rétablissant les véritables origines de ces raies (*C. R.*, t. 124, 8 et 21 juin 1897).

Dans la 1^{re} classe rentre naturellement ce que j'ai appelé les *spectres de dissociation*. J'ai donné ici même (1), avec les lois qui les régissent, la manière de les obtenir au moyen de l'étincelle électrique, fortement condensée par une batterie de bouteilles de Leyde, et de produire, à volonté, les spectres des métalloïdes comme ceux des métaux, dans les minéraux conducteurs ou volatilisables, aussi bien que dans les sels fondus.

Dans les spectres de dissociation, spectres de lignes par excellence, chaque corps, mis en liberté, donne ses raies individuelles

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1895, t. 13, p. 945.

comme s'il était seul, et l'ensemble observé résulte de la juxtaposition des lignes des différents corps du composé dissocié. Plusieurs de ces lignes, diffuses, très élargies et semblant faire exception aux principes que nous avons donnés, paraissent être des bandes. Ce sont cependant bien des lignes dues aux éléments eux-mêmes, mais elles ont été élargies et estompées par l'accroissement de la condensation ; si l'on diminue graduellement celle-ci, la pseudo-bande se réduit soit à un doublet, soit à une seule ligne, caractéristique du spectre élémentaire. Les raies les plus diffuses et les plus élargies par la condensation ont presque toujours apparu les premières et peuvent être considérées comme les « capitales » (Hauptlinien). Cette observation s'applique plus spécialement à la partie la plus réfrangible du spectre visible, et surtout aux spectres des métalloïdes, dont les raies semblent s'élargir et se diffuser de plus en plus dans le bleu et dans le violet, de telle sorte que plusieurs lignes, bien visibles dans les tubes de Plücker ou de Salet avec l'étincelle de la bobine ou d'un faible condensateur, ne sont presque plus discernables dans les sels fondus avec une forte condensation. Il en est de même pour les doublets du sodium dans le bleu et l'indigo. La double raie violette du potassium est transformée en une seule forte bande diffuse 404,5, etc.

Qu'un spectre de dissociation soit obtenu avec un composé solide ou un sel fondu, il présente, à peu de chose près, les mêmes caractères, avec cette différence que les raies de l'air sont presque complètement absentes dans le spectre du corps fondu, tandis que les quatre ou cinq groupes principaux de l'air sont assez difficiles à faire disparaître du spectre du corps solide.

Il paraît y avoir, toutefois, un peu plus de nébulosité dans les raies des sels fondus. Les mêmes sels, solidifiés au contraire autour d'électrodes en platine et placés dans l'hydrogène avec une distance interpolaire très courte, ont pu être volatilisés dans l'étincelle fortement condensée. Dans ces conditions, les raies des métaux et celles des métalloïdes ont bien apparu avec leurs intensités relatives, mais plus étroites, surtout lorsque la dissociation ne paraissant pas encore complète, les raies de moindre intensité n'étaient pas encore visibles ou l'étaient à peine.

Il semblerait donc, lorsqu'on observe les spectres de dissociation, que pour faire apparaître les raies les plus faibles des éléments, il faille augmenter la quantité d'électricité accumulée dans le condensateur, jusqu'à rendre diffuses les raies de premier ordre de chaque spectre. Je le répète, cet effet est surtout apparent dans la partie la plus réfrangible.

Il me paraît intéressant de signaler aussi le fait de l'apparition et de la disparition successives et *dans un ordre constant* des différentes raies d'un même spectre élémentaire. Les lignes capitales, visibles les premières et disparaissant les dernières, correspondent aux « raies longues » étudiées par M. Norman Lockyer dans les alliages. Cette succession dans la visibilité est observable soit avec un même corps et des décharges électriques d'intensités variables, soit, pour des conditions électriques constantes, lorsqu'on fait varier dans un composé la teneur du corps étudié, depuis zéro jusqu'à une quantité donnant dans le spectre toutes les raies observables de ce corps, s'il était seul. Les raies de l'argent dans la galène (1) m'ont fourni un exemple frappant de ces disparitions successives de lignes, suivant la diminution du métal dont elles indiquent la présence. C'est ainsi que se comportent les métaux lourds : or, cuivre, fer, nickel, cobalt, chrome, etc.

On peut aussi tirer d'utiles indications de la *durée d'apparition* du spectre entier ou des lignes principales d'un corps dans le spectre d'un composé où il n'est pas prédominant. Le temps de visibilité de raies ainsi passagères m'a paru, pour plusieurs métalloïdes, être, sinon proportionnel à la quantité de l'élément ainsi momentanément représenté, du moins fonction de celle-ci. Cette durée semble constante, quelle que soit la portion du fragment soumise à l'étincelle. On a donc affaire à une substance homogène. C'est le cas de plusieurs produits métallurgiques où, par la brève apparition de ses lignes capitales, le phosphore est reconnaissable, ainsi que dans les minéraux ou les sels fondus, pour des teneurs voisines du millième.

L'*intermittence* et l'irrégularité des raies de certains corps, au milieu d'un spectre fixe, peuvent, d'autre part, donner idée de la structure, ou plutôt de la répartition des éléments dans le composé étudié, s'il est solide. J'ai pu constater ainsi fréquemment l'inégale dissémination d'un corps dans un même fragment, en déplaçant la position de l'étincelle sur les divers points de sa surface et en observant alors des réactions spectrales différentes. On a ainsi passagèrement les lignes brillantes d'un corps souvent indiqué comme « traces » par l'analyse quantitative ou même omis, tandis qu'il est présent, en réalité, sous la forme de faibles parties d'un minéral, mécaniquement et irrégulièrement interposé dans la substance hétérogène étudiée. De cette manière apparaît le spectre du

(1) Voir *Analyse spectrale directe des minéraux*, p. 69.

zinc, dû sans doute à des fragments de blende, dans la galène et dans la chalkopyrite.

La faible teneur d'un élément dans une substance peut donc se manifester de trois manières différentes : 1° par un spectre persistant, mais réduit à certaines raies capitales ; 2° par un spectre passager, mais de durée égale, pour une même substance étudiée ; 3° par un spectre intermittent et irrégulier.

Il est bon d'ajouter que la sensibilité des réactions spectrales est absolument variable d'un élément à l'autre.

J'ai voulu réunir ces observations préliminaires avant de présenter ici les résultats de mes recherches sur les spectres de dissociation des différents corps simples. J'ajouterai, en terminant, que l'avantage de leur emploi consiste surtout dans l'identification facile et certaine de chaque élément caractérisé, d'une manière invariable, par son spectre particulier, toujours le même, quel que soit le composé étudié.

N° 157. — Spectres de dissociation des sels fondus.

Métaux alcalins : sodium, lithium ; par M. A. de GRAMONT.

Les spectres de dissociation les plus faciles à étudier dans l'étincelle condensée sont ceux des sels des métaux alcalins, à cause de la fusibilité, de la stabilité et de la simplicité qu'ils présentent.

Il suffit alors de déduire du spectre total examiné les lignes du métal pour avoir un spectre de métalloïde complet sans recourir, pour le produire, à l'emploi des tubes de Plücker ou de Salet. J'ai donc préféré commencer par les spectres des métaux alcalins usuels, tels qu'ils se présentent dans la dissociation de leurs sels en fusion. Ils diffèrent un peu de ceux obtenus jusqu'à présent, soit avec le métal libre et une faible condensation, soit avec le sel fondu et la bobine seule. Beaucoup de lignes, surtout dans la partie la plus refrangible du spectre s'élargissent en devenant diffuses ; les composantes des doublets paraissent confondues, quelle que soit la dispersion employée, en se transformant en larges raies non résolubles. On trouvera des mesures plus précises des longueurs d'onde du sodium en se rapportant au mémoire de MM. Eder et Valenta (1), qui opéraient sur le métal libre dans une atmosphère d'hydrogène avec une condensation de faible surface.

(1) *Denkschr. kais. Akad. d. Wissenschaft*, t. 61, Wien, 1894.

Le spectre du lithium a été mesuré avec une très grande précision par MM. Kayser et Runge (1) dans l'arc, où les raies sont les mêmes que celles obtenues et données ici.

J'ai établi les raies particulières à chaque métal dans les conditions de l'expérience : 1° en soustrayant du spectre complet d'un sel les lignes du métalloïde combiné et répétant l'expérience avec plusieurs sels du même métal ; 2° en observant le spectre d'un carbonate où les raies du carbone n'apparaissent que dans des conditions spéciales (2). La dissociation du sel est plus ou moins facile à obtenir suivant la classe de celui-ci : facile avec les chlorures, bromures, iodures, sulfures, sulfates, phosphates..., elle est plus difficile avec les carbonates et les fluorures où elle nécessite une plus haute température et une plus grande différence de potentiel. Les mesures de longueur d'onde données ici ont été obtenues avec un spectroscopie à vision directe à deux prismes composés, dédoublant la raie D du sodium ($\text{Na}\alpha$) en deux composantes, écartées d'une division micrométrique dont un peu d'habitude permettait d'évaluer le dixième. Ces valeurs sont rapportées au spectre normal du soleil photographié par Rowland. J'ai gardé pour Na, et, dans un prochain mémoire, pour K, les désignations alphabétiques de raies de la planche V de l'Atlas des *Spectres lumineux* de M. Lecoq de Boisbaudran.

Sodium.

δ {	616.1	Forte, vive.		ϵ {	515.5,	Assez forte.
	615.5	Forte, vive.			515.1	Assez forte.
α {	589.6	Intense.		γ {	498.3	Bien vis., très diff.,
	589.0	Intense.			497.9	à peu près confond.
β {	568.8	Forte, vive.		*	457.2	Faible, diffuse.
	568.3	Forte, vive.		*	467.0	Assez bien vis., diff.
	567.5	Faible.		*	454.5	Faible, diffuse.
	567.0	Faible.		*	449.9	Assez bien vis., diff.

Pratiquement, et surtout en présence des métalloïdes, le spectre du sodium se réduit aux trois doublets vifs et caractéristiques $\text{Na}\delta$, $\text{Na}\alpha$ (D de Fraunhofer), $\text{Na}\beta$, chacun d'eux étant vu comme une seule raie dans les appareils monoprismatiques, avec une fente moyenne. $\text{Na}\alpha$ vient en seconde ligne ; la valeur que je lui attribue semble un peu forte (Kayser et Runge, 515,37 et 514,92). Les dou-

(1) Ueber die Spectren der elements (*Abhandlung Berliner Akad.*, 1890).

(2) Je les ai établies récemment (*C. R.*, t. 125, 19 et 26 juillet 1897).

blets suivants sont plus faibles, estompés et élargis jusqu'à former chacun une bande diffuse ; ceux que précède le signe * ne sont pas résolubles, à cause de la condensation employée (4 à 6 jarres = 46 à 70^{Da} environ).

Lithium.

670.8	Forte, vive.	460.3	Forte, large, diffuse.
610.3	Très forte.	427.3	Bien visible.
497.2	Forte.	413.2	Bien vis., très diff.

Un spectre aussi simple formé de ces six raies, faciles à voir et bien caractéristiques, rend l'emploi des sels de lithium particulièrement favorable à l'étude des spectres des métalloïdes. Les quatre premières raies sont toujours vues avec l'étincelle éclatant, soit sur le métal, soit sur la solution d'un de ses sels ; mais les intensités relatives des raies varient dans les deux cas. 427,3 n'avait été observée jusqu'alors que dans l'arc électrique, elle est ici très remarquable, même avec une faible condensation. L'existence de 413,2 avait été prévue par M. Lecoq de Boisbaudran, qui l'avait calculée grâce à des considérations théoriques, avant de la découvrir faible et étroite dans une solution concentrée, puis plus visible avec Li^2CO^3 fondu. Dans l'étincelle condensée elle est, au contraire, très large et nébuleuse.

N° 158. — Spectres de dissociation des sels fondus.

Métaux alcalins : Potassium ; par M. A. de GRAMONT.

Les principaux mémoires relatifs au spectre du potassium avaient pour bases des conditions expérimentales différentes de celles où je me suis placé, c'est-à-dire de l'action d'une forte condensation opérant la dissociation complète d'un sel fondu. J'ai obtenu ainsi, réunies dans un même spectre, des raies observées jusqu'ici indépendamment les unes des autres dans des procédés très différents, et entre lesquelles on remarquera des rapports d'intensités relatives qui ne sont pas semblables à ceux des lignes correspondantes dans les travaux précédents. M. Lecoq de Boisbaudran opérait avec l'étincelle non condensée sur le sulfate de potassium fondu ; M. Huggins et MM. Eder et Valenta avec une faible condensation à la température ordinaire ; MM. Liveing et Dewar et MM. Kayser et Runge dans l'arc électrique où le spectre du potassium est notablement moins riche en lignes que dans l'étincelle. Les dispositifs

électriques et optiques employés ici étaient les mêmes que dans mes travaux antérieurs où on en trouvera la description.

Potassium.

δ	769.9	Difficile à voir.	505.1 (3)	Faible.
	766.6	Difficile à voir.	500.7	Faible.
γ	693.9	Assez forte.	485.55 (4)	Assez bien visible.
	691.1	Très bien marquée.	485.1 (4)	Assez bien visible.
	630.80 (1)	Bien marquée.	ζ 482.9	Assez forte.
	624.55 (1)	Bien visible.	465.2 (5)	Assez bien visible.
	611.75 (2)	Très bien marquée.	460.6 (6)	Assez bien visible.
α	583.2	Forte.	450.65 (6)	Faible.
	581.1	Assez bien visible.	446.6 (5)	Faible.
	580.1	Forte.	438.8 (6)	Assez bien visible.
	578.3	Très bien marquée.	430.95 (5)	Assez bien visible.
	551.5 (1)	Faible.	430.65 (6)	Assez bien visible.
β	536.0	Bien visible, diffuse.	426.4 (4)	Assez forte.
	534.4	Assez bien vis., diff.	422.55 (5)	Assez bien visible.
	534.0	Bien visible, diffuse.	422.25 (5)	Assez bien visible.
	532.35	Assez bien vis., diff.	421.0 (5)	Faible.
η	511.3	Assez bien vis., diff.	418.55 (6)	Assez forte, large.
	509.9	presque confondues.	ε 404.55	Forte, très large, diff.

Plusieurs raies dans le violet constatées seulement par MM. Eder et Valenta au moyen de la photographie, plus sensible que l'œil dans cette région, ne m'ont pas paru visibles.

Pour avoir une plus grande précision dans les longueurs d'onde on se reportera d'abord au mémoire de MM. Kayser et Runge sur le spectre d'arc du potassium (*Abhan. Berlin. d. Akad.*, 1890), et pour les lignes qui ne sont pas dans l'arc, au travail déjà cité de MM. Eder et Valenta. Tous ces observateurs avaient à leur disposition des appareils, réseaux de Rowland ou spectrographes, qui ne se trouvent pas à la Faculté des sciences de Paris. L'approximation donnée ici suffit d'ailleurs amplement pour l'identification des raies dans les recherches courantes d'un laboratoire de chimie.

Les raies rouges classiques K δ situées à l'extrémité du spectre, toujours assez diffuses, ne sont visibles qu'avec des appareils peu

(1) Vue par Huggins seulement (*Phil. trans.*, t. 154, 1861).

(2) Vue par Huggins, puis par Lecoq de Boisbaudran seulement.

(3) Vue par Lecoq de Boisbaudran seulement (*Spectres lumineux*, 1874, atlas, pl. V).

(4) Vue par Liveing et Dewar seulement (*Phil. trans.*, t. 174, 1883).

(5) Vue par Eder et Valenta seulement (*Denkschr. Wiener Akad.*, t. 61, 1894).

(6) Vue par Lecoq de Boisbaudran, puis par Eder et Valenta seulement.

absorbants aussi ne figurent-elles pas dans les mémoires de Huggins et de Thalén. Le doublet $K\gamma$, au contraire, est très vif et caractéristique; la seconde raie, plus étroite, est un peu moins forte que sa voisine. Il y a encore dans le rouge trois raies : 630,80; 624,55; 611,75, qui, entrevues et considérées comme douteuses par Huggins opérant avec un condensateur de 32^m, n'avaient plus été revues par les observateurs suivants ou avaient été attribuées à des impuretés. Cependant, la plus forte et la plus réfrangible 611,75 a été vue, assez faible, par M. Lecoq de Boisbaudran dans l'étincelle de la bobine seule avec le sulfate de potasse pur fondu. MM. Eder et Valenta considèrent ces raies comme étrangères au potassium, sans chercher à leur attribuer d'origine. Je les ai toujours rencontrées accompagnant le doublet $K\gamma$ dans les sels de potassium fondus quand on emploie une condensation suffisante. Elles ont toujours, je le répète, fini par être obtenues, incontestables et en l'absence de raies de corps étrangers. Je les considère comme caractéristiques du spectre de dissociation du potassium dans ses sels.

Le groupe le plus vif est $K\alpha$ dans le vert, et paraît donner la réaction la plus sensible du potassium dans l'étincelle. $K\beta$ est plus faible, diffus, et les deux médianes se confondent avec un seul prisme. $K\gamma$ est plus faible et notablement plus diffus que dans les conditions ordinaires; il paraît facilement en une seule bande vers 510,5 environ. Dans le bleu K est au contraire sensiblement renforcée et devient caractéristique; cette raie manque complètement dans l'arc.

De même 426,4 dans l'indigo et 418,55 dans le violet sont rendus plus intenses par la condensation dont l'augmentation se fait d'ailleurs particulièrement sentir dans cette région du spectre. $K\epsilon$, la dernière visible, est un doublet qui, dans l'étincelle condensée, est transformée en une forte bande diffuse, non résoluble, très lumineuse et caractéristique du potassium.

N° 159. — Sur l'acide nitrosodisulfonique bleu et sur quelques-uns de ses sels; par M. Paul SABATIER.

I. — L'oxyde cuivreux mis au contact d'une solution d'azotate d'argent se transforme en une matière grise que j'ai démontré être un mélange d'argent divisé et de nitrate basique cuivrique (*C. R.*, 1897, t. 124, p. 363). En étudiant les propriétés de cette substance, j'observai que, traitée à froid par l'acide sulfurique concentré, elle fournit une coloration bleu pourpre très intense, qui disparaît par

addition d'eau (1). Je suis parvenu ultérieurement à reproduire ce composé bleu en traitant par un composé cuivreux quelconque une solution d'acide nitrosulfurique $\text{AzO}^2(\text{SO}^3\text{H})$ dans l'acide sulfurique concentré (2).

La teinte ainsi réalisée n'est semblable à aucune de celles si variées que fournissent les composés du cuivre : l'étude directe du spectre d'absorption m'a prouvé que celui-ci diffère absolument de celui des composés cupro-ammoniacaux bleu violacé, aussi bien que du spectre d'absorption pourpre du bromhydrate de bromure que j'avais étudié autrefois (*C. R.*, 1894, t. 118, p. 1144 et 1260).

J'en ai conclu que *la cause principale de la coloration appartient à l'acide* existant dans la liqueur, et probablement issu à la fois de l'azote et du soufre. Aucun acide coloré de cette série n'avait été préparé à l'état libre, mais Frémy avait obtenu un sel de potassium dont les solutions aqueuses sont bleu violet foncé et auquel on a assigné la formule $\text{AzO}(\text{SO}^3\text{K})^2$.

J'ai préparé ce sel d'après les indications de Raschig (*Lieb. Ann. Ch.*, 141, p. 223) : ce sont des cristaux rognonnés, jaune orangé, qui ne tardent pas à se détruire spontanément avec déflagration (3). Leur solution aqueuse saturée est bleu violet foncé et rappelle le permanganate. J'ai constaté que son spectre d'absorption est très voisin de celui des liqueurs bleues obtenues par l'action des composés cuivreux sur les solutions nitrosulfuriques. J'en ai déduit que celles-ci contiennent un sel de l'acide nitrosodisulfonique inconnu, et j'ai cherché à isoler ce dernier.

II. — SYNTHÈSE DE L'ACIDE NITROSODISULFONIQUE.

On n'arrive à aucun résultat utile, quand on traite par un acide quelconque, même dilué, les solutions aqueuses du nitrosodisulfonate potassique ; il y a décoloration immédiate, l'acide libre étant sans doute destructible par l'eau.

Quelques observations me firent espérer la possibilité d'une synthèse directe. Pendant la préparation des cristaux d'acide nitrosulfurique, au moyen d'anhydride sulfureux agissant sur l'acide

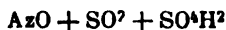
(1) *Assoc. franç. pour l'avanc. des sciences* (Congrès de Bordeaux, 1895, t. 1, p. 241).

(2) *Assoc. franç. pour l'avanc. des sciences* (Congrès de Tunis, 1896, t. 1, p. 155); puis *Comptes rendus*, 1896, t. 122, p. 1417.

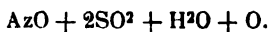
(3) Au cours de cette préparation, j'ai constaté aussi les cristaux bleus à composition variable, signalés par Hantzsch et Semple (*D. ch. G.*, 1895, p. 2744), qui les considèrent justement comme une dissolution cristalline du sel violet dans l'oximidosulfonate de potassium incolore.

azotique fumant refroidi, j'avais plusieurs fois constaté l'apparition d'un liquide violet instable, se détruisant promptement avec bouillonnement gazeux, et que d'abord j'avais pris pour de l'anhydride azoteux. Ce liquide s'était montré vers la fin de l'opération auprès de l'orifice du vase, là où le gaz sulfureux en excès rencontrait à la fois des produits nitrés et de l'air humide. Il se montra de nouveau quand pour essorer les cristaux encore imprégnés d'eau-mère, je les plaçai sur une plaque poreuse sous cloche au-dessus d'acide sulfurique pas très concentré : la coloration violette apparut dans ce dernier.

La formule brute de l'acide peut être réalisée par les systèmes :



ou bien :



Je tentai d'abord de faire agir l'oxyde azotique sur l'acide sulfurique saturé d'anhydride sulfureux. L'action, réalisée en vase fermé, fut nulle; mais en faisant arriver le gaz dans un vase large, ouvert et refroidi, où par suite accédaient l'air et l'humidité, des gouttes bleues instables apparurent sur la paroi, et parfois le liquide tout entier prit une teinte lilas.

Le peroxyde d'azote AzO^2 employé dans les mêmes conditions fournit seulement de l'acide nitrosulfurique.

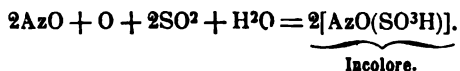
Je songeai donc à m'adresser à l'anhydride azoteux ou tout au moins au système équivalent, $2\text{AzO} + \text{O}$. Dans l'acide sulfurique préalablement saturé de gaz sulfureux et refroidi à 0° , je dirige un mélange d'oxyde azotique et d'air réglé à volumes à peu près égaux. La liqueur demeure encore incolore, mais donne, au voisinage de l'orifice, des gouttelettes bleues fugaces, provenant sans doute d'une intervention de l'humidité. En effet, si au liquide incolore obtenu, on ajoute, à l'aide d'un tube effilé plongeant jusqu'au fond du vase, une certaine quantité d'eau, on observe aussitôt l'apparition d'un composé bleu foncé, en même temps qu'un vif dégagement d'oxyde azotique. La coloration disparaît par un excès d'eau.

Mode opératoire. — La vraie méthode consiste à effectuer la réaction avec un acide sulfurique préalablement dilué à un degré convenable; la concentration la plus favorable correspond à l'acide commercial additionné de $1/4$ à $1/5$ de son volume d'eau (1). Dans une telle liqueur, préalablement saturée de gaz sulfureux et maintenue à zéro, le mélange d'oxyde azotique et d'air ne détermine

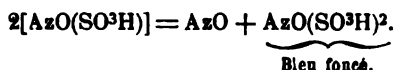
(1) La composition du liquide obtenu s'écarte peu de l'hydrate $\text{SO}^2\text{H}^2 + \text{H}^2\text{O}$.

d'abord aucune coloration ; mais au bout d'un temps plus ou moins long, il se produit un vif bouillonnement d'oxyde azotique, et le liquide se colore en bleu violacé tellement intense qu'il est à peu près opaque, même en couche peu épaisse.

La réaction paraît se produire en deux phases. On a d'abord :



Puis au bout de quelque temps, le composé nitroso-sulfonique incolore se dédouble :



III. — PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE NITROSODISULFONIQUE.

Les solutions bleues d'acide nitrosodisulfonique dans l'acide sulfurique concentré se décomposent peu à peu en donnant de l'acide sulfurique, de l'anhydride sulfureux et de l'oxyde azotique. A la température ordinaire, cette destruction est très lente et n'était pas encore terminée après plusieurs mois d'été ; elle va beaucoup plus vite si on chauffe, mais n'est pas encore très rapide à 100° (1).

Agitées à l'air, elles se décolorent promptement par oxydation en dégageant des vapeurs nitreuses et formant de l'acide nitro-sulfurique.

Une solution d'eau oxygénée ou d'acide persulfurique dans l'acide sulfurique concentré réalise, de même, une décoloration rapide.

Le chlore produit un résultat analogue, mais le brome n'agit que beaucoup plus lentement et peut subsister quelque temps à l'état de solution verdâtre dans le liquide bleu primitif.

L'iode employé en solution sulfurique paraît sans action.

Le chlorate de potassium, introduit à petite dose, décolore de suite. Au contraire, le perchlorate n'agit qu'à la longue.

Les chlorures alcalins sont violemment décomposés avec dégagement de gaz chlorhydrique et mise en liberté de chlore.

L'iodure de potassium décolore immédiatement avec élimination de l'iode.

(1) Une demi-heure de chauffe à 100° n'a amené qu'une décoloration peu avancée.

L'*acide azotique* amène immédiatement la décoloration par oxydation.

L'*eau* détruit vivement le composé bleu avec production de gaz nitreux et d'acide sulfurique.

Au contraire, l'*acide sulfureux* est sans action et peut exister à dose élevée dans la liqueur sans nuire à sa stabilité.

Formation directe des sels. — L'addition à la liqueur bleue de la plupart des oxydes métalliques anhydres ou hydratés, aussi bien que des carbonates, amène généralement une réaction très vive qui conduit à la destruction de l'acide et à la formation exclusive de sulfates : c'est ce qui a lieu pour les oxydes ou carbonates alcalins, alcalino-terreux, ceux de nickel, cobalt, magnésium, zinc, cadmium, plomb, mercure, argent, aluminium, chrome, etc., ainsi que pour les carbonates ferreux et manganoux.

Les nitrosodisulfonates de ces divers métaux ne peuvent sans doute subsister en présence d'acide sulfurique concentré, et la formation provisoire du sel, immédiatement détruit par l'acide sulfurique, favorise la destruction propre de l'acide bleu.

Au contraire, le *carbonate cuivrique* vert fournit, avec dégagement de gaz carbonique, une solution bleu violet plus foncée que l'acide et plus stable que celui, absolument identique aux liqueurs préalablement obtenues par une autre voie (voir ci-dessus, § 1). L'oxyde ou l'hydrate cuivrique conduisent à un résultat semblable.

De même l'*hydrate ferrique*, introduit dans le liquide bleu refroidi vers 0°, se dissout peu à peu en donnant, sans dégagement de gaz, une liqueur rose violacé.

IV. — DIVERS MODES DE FORMATION DE L'ACIDE NITROSODISULFONIQUE ET DE SES SELS

L'acide nitrosodisulfonique bleu, ainsi que ses sels cuivrique bleu et ferrique rose, peuvent être obtenus par diverses réactions que nous allons examiner.

1° Réduction des liqueurs nitrosulfuriques.

Réducteurs cuivreux. — Ainsi qu'il a été dit plus haut, le nitrosulfonate de cuivre peut être préparé immédiatement en réduisant par un composé cuivreux une solution sulfurique d'acide nitrosulfurique $\text{AzO}^2(\text{SO}^3\text{H})$ cristallisé (1).

(1) On prépare aisément les cristaux d'acide nitrosulfurique en faisant agir

Si, dans la liqueur incolore ainsi préparée, on ajoute quelques parcelles d'*oxyde cuivreux*, on les voit immédiatement se dissoudre avec un faible dégagement d'oxyde azotique et apparition du composé violet foncé.

Les divers composés *cuivreux*, chlorure, bromure, iodure, hyposulfite double cuproso-sodique, et aussi tous les composés *cuproso-cuivriques*, tels que le sulfite rouge et l'hyposulfite ammoniacal bleu violet de Schütte, fournissent la même réaction (2).

Le cuivre métallique, obtenu par réduction de l'oxyde, réagit vivement d'une manière analogue :

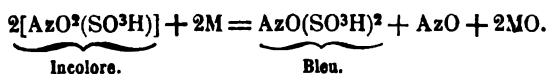


Le cuivre en lames n'est attaqué que lentement et s'entoure d'une gaine violet pourpre qui se diffuse peu à peu dans le liquide.

Les composés cuivriques ne donnent lieu à aucune réaction.

Préparation simple de la liqueur nitrosulfurique. — Au lieu de la solution sulfurique des cristaux d'acide nitrosulfurique, j'ai constaté qu'on peut se servir de la liqueur incolore obtenue en dissolvant brusquement un peu d'azotite de sodium sec dans un grand excès d'acide sulfurique concentré. *La même substitution peut avoir lieu pour toutes les expériences qui vont suivre.*

Réducteurs variés. — La réduction de la liqueur nitrosulfurique peut être réalisée par un grand nombre de substances :



L'expérience est belle avec le *mercure* qui, agité avec la liqueur, la colore presque immédiatement en bleu, tandis qu'il se dégage de l'oxyde azotique. D'ailleurs, la formation du composé bleu est promptement limitée, parce que le métal le réduit lui-même en donnant de l'anhydride sulfureux et de l'oxyde azotique.

On obtient une réaction semblable avec l'*argent* divisé, avec l'*étain*, l'*aluminium*, et aussi, quoique moins vite, avec l'*antimoine*, le *cadmium* et le *plomb*. Le *cobalt* (réduit par l'hydrogène) réagit

l'anhydride sulfureux sur l'acide nitrique fumant refroidi, ou plus simplement encore en mélangeant avec ce dernier l'acide sulfureux liquéfié.

(2) Avec le chlorure cuivreux sec, l'action n'est pas immédiate, mais a lieu, après quelque temps, en dégageant du chlore. L'iodure réagit lentement, mais régulièrement : il y a élimination de tout l'iode en cristaux noirs, qu'on peut séparer par le chloroforme qui n'exerce aucune action destructive sur le sel bleu.

violemment et fournit une liqueur bleue violacée, stable vers 0°, mais qui, à la température ordinaire, reprend rapidement la teinte rose pâle des solutions sulfuriques de sulfate cobalteux : il se forme sans doute du nitrosodisulfonate *cobaltique* bleu violacé très instable.

Le *zinc* (grenaille, cristaux électrolytiques, poudre), le *bismuth*, le *chrome*, l'*uranium*, le *soufre*, le *phosphore* (rouge ou blanc) ne donnent aucune réaction bleue. Le *nickel* pur (obtenu par réduction de l'oxyde), l'*arsenic* pur (préparé par électrolyse), le *magésium*, le *thallium* réagissent vivement sans fournir le composé bleu. Le *sélénium* et le *tellure* se comportent comme avec l'acide sulfurique pur et donnent les solutions connues verte ou rose.

L'*anhydride arsénieux*, les *oxydes antimonieux*, *manganeux*, *stanneux*, les *chlorures mercureux*, *chromeux*, les *sulfures de carbone*, de *bismuth*, d'*arsenic*, d'*étain*, de *zinc*, le *ferrocyanure de potassium*, l'*urée*, les *acides oxalique*, *tartrique*, *citrique*, ou leurs sels, ne fournissent aucun résultat positif.

Au contraire, la coloration bleue apparaît nettement avec l'*arsénium* ou le *phosphure de zinc*, avec l'*hypophosphite de baryum*, moins bien avec le *sulfure de plomb* ou le *chlorure stanneux*. L'*alcool*, l'*éther*, la *glycérine*, versés avec précaution à la surface du liquide nitrosulfurique, réagissent vivement en produisant un anneau bleu violacé qu'on peut réaliser plus difficilement avec l'*acide acétique* (1).

Réducteurs ferreux. — Le *fer* et tous les composés *ferreux* réalisent très facilement la réduction de l'acide nitrosulfurique, en produisant le *nitrosodisulfonate ferrique* rose violacé.

Un clou de fer bien brillant, plongé dans la liqueur, se revêt aussitôt d'une teinte rose très brillante, et bientôt, en même temps que de l'oxyde azotique se dégage en fines bulles, des filets roses partant du métal se diffusent dans le liquide et le colorent en rose cobalt de plus en plus intense : c'est une belle expérience de cours.

Le fer, réduit par l'hydrogène, agit beaucoup plus vite et donne presque immédiatement une liqueur très colorée.

Ce résultat est atteint plus vite encore si on additionne la liqueur nitrosulfurique de quelques gouttes de solutions concentrées de *sulfate* ou *chlorure ferreux* ou d'un fragment d'*oxalate ferreux*.

(1) Les aldéhydes, l'acétone, le glucose donnent de suite des produits bruns très foncés qui ne permettraient pas d'apercevoir la réaction. De même, beaucoup de corps aromatiques fournissent des colorations intenses, fort belles avec l'aniline et surtout avec la résorcine (réaction de M. Denigès pour caractériser les nitrites).

Le *sulfure ferreux* se comporte de même. Les sels ferriques n'amènent aucune coloration.

L'intensité de la teinte est telle qu'elle se manifeste dans l'acide sulfurique contenant seulement des traces d'acide azoteux ou azotique. Cette réaction colorée, *servant à caractériser les produits nitrés* à l'aide des sels ferreux en solution sulfurique, était d'ailleurs connue depuis longtemps et a été décrite par divers chimistes (Desbassins de Richmond, Vögel, Price, etc.) ; mais elle était demeurée inexpliquée, et généralement on la rapportait à la production, qui est parfois simultanée, de la combinaison brune de l'oxyde azotique avec les sels ferreux ; nous avons montré qu'elle est due à la formation du nitrosodisulfonate ferrique.

Production des sels cuivrique ou ferrique. — Si la réduction de l'acide nitrosulfurique est produite en présence d'oxyde cuivrique ou ferrique, cet oxyde se combine à l'acide bleu dès sa formation pour donner un sel plus stable, et il en résulte une coloration bleue ou rose plus intense. C'est ainsi qu'on atteint rapidement des solutions très colorées, au moyen de l'étain, de l'aluminium, de l'argent et surtout du mercure.

On pourra réaliser ces colorations plus commodément encore en se servant d'une liqueur nitrosulfurique contenant à l'avance l'oxyde qui doit être combiné. Ainsi, en dissolvant dans l'acide sulfurique concentré, d'abord du sulfate cuivrique, puis une certaine dose de nitrite de sodium, on prépare un réactif à peu près incolore qui fournit de suite le sel cuivrique bleu foncé quand on le traite par l'une des matières signalées plus haut comme réductrices. La coloration, étant plus intense et plus stable, se montre même pour certaines substances qui avaient paru sans action, telles que les *sulfures de zinc, d'arsenic, de bismuth*, la poudre de *zinc* ou de *magnésium*, le *sulfite* et l'*hyposulfite de sodium*, le *sulfure d'ammonium* et même, quoique faiblement, l'*acide citrique*.

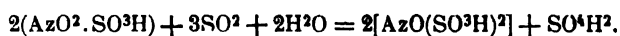
La liqueur, préparée de même avec du sulfate ferrique, se comporte d'une manière analogue, mais elle est un peu moins sensible.

2° Action de l'acide sulfureux sur la liqueur nitrosulfurique.

L'anhydride sulfureux dirigé dans la liqueur nitrosulfurique ne donne aucune réaction visible. Il en est de même de sa dissolution dans l'acide sulfurique concentré : la liqueur demeure incolore. Mais si, en refroidissant, on l'additionne du cinquième de son volume d'eau, on obtient immédiatement le composé bleu.

On arrive aisément à le produire assez intense, soit en faisant d'abord une solution de gaz sulfureux dans l'acide sulfurique dilué du tiers de son volume d'eau et ajoutant au liquide obtenu son volume de liqueur nitrosulfurique ; soit en ajoutant de l'eau à la liqueur nitrosulfurique jusqu'à coloration jaune verdâtre et versant ensuite peu à peu dans ce liquide une solution d'anhydride sulfureux dans l'acide sulfurique concentré. La coloration apparaît de suite. On peut même la manifester en versant avec précaution dans la liqueur sulfurique une solution *aqueuse* d'acide sulfureux.

L'eau est un facteur nécessaire de la réaction, qui doit être formulée :

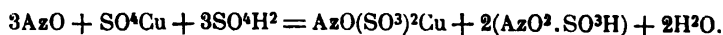


La formation directe du sel cuivrique peut être réalisée d'une manière semblable ; il suffit d'ajouter une goutte d'une solution aqueuse de *nitrite cuivrique* à une dissolution de gaz sulfureux dans l'acide sulfurique un peu dilué pour obtenir très intense la coloration bleu violacé.

3° Action de l'oxyde azotique sur un sulfate métallique en solution sulfurique.

Sulfate cuivrique. — Desbassins de Richemont avait annoncé jadis que l'oxyde azotique colore en bleu violet la solution sulfurique de *sulfate cuivrique*. Mais cette réaction, attribuée par Jacquelin à la présence d'un sel ferreux, avait été négligée.

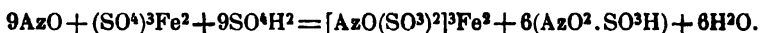
Elle a pourtant lieu bien réellement avec du sulfate cuivrique pur dissous dans l'acide sulfurique concentré ; après quelques minutes du courant gazeux, la coloration est déjà très perceptible et elle continue à s'accroître régulièrement. La production du nitrosodisulfonate est représentée par la formule :



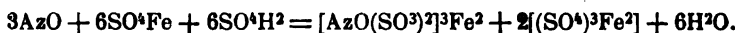
La liqueur bleue obtenue contient beaucoup d'acide nitrosulfurique ; traitée par l'oxyde cuivreux, elle donne une formation nouvelle très intense de nitrosodisulfonate bleu foncé. Elle se décolore peu à peu en dégageant du gaz sulfureux et de l'oxyde azotique.

Sulfate ferrique. — On obtient une formation semblable en s'adressant au *sulfate ferrique* dissous dans l'acide sulfurique. Ce liquide, traversé par un courant de gaz oxyde azotique, prend une teinte rose de plus en plus foncée et contient beaucoup d'acide

nitrosulfurique libre. La réaction est semblable à celle du sulfate cuivrique :



Sulfate ferreux. — Le nitrosodisulfonate ferrique rose prend naissance plus aisément encore par l'action de l'oxyde azotique sur les solutions sulfuriques de *sulfate ferreux* ; la coloration devient rapidement rose violacé très intense, avec production simultanée de sulfate ferrique, selon la réaction :



D'ailleurs, l'oxyde azotique est sans action sur l'acide sulfurique seul, aussi bien que sur les dissolutions sulfuriques des sulfates chromique et manganique.

Nos efforts actuels tendent à préparer, en dehors de la dissolution dans l'acide sulfurique concentré, les divers sels de l'acide nitrosodisulfonique.

N° 160. — Sur la dissociation du minium ; par M. H. LE CHATELIER.

La dissociation du minium m'a paru intéressante à étudier à un double point de vue. La connaissance de ses conditions de stabilité devait permettre de préciser les conditions de température les plus avantageuses pour sa fabrication ; mais surtout au point de vue théorique on pouvait espérer rencontrer dans la courbe des tensions de dissociations certaines particularités résultant, soit de la transformation allotropique, soit de la fusion de l'oxyde de plomb.

Les expériences ont été faites avec du minium bien exempt de carbonate de chaux et d'autres impuretés pouvant donner lieu à un dégagement gazeux, ce qui est le cas de bien des miniums du commerce. Ce minium placé au sommet d'un tube de porcelaine vertical fermé à son extrémité supérieure, était chauffé par un courant électrique traversant une spirale de platine enroulée autour du tube. La partie ouverte et inférieure du tube de porcelaine était scellée à la cire sur un tube de verre qui plongeait dans le mercure et servait de manomètre.

Les températures étaient mesurées au moyen de mon couple thermo-électrique. Voici les résultats des mesures :

445°	5 ^{mm}
500°	60
555°	183
636°	763

On voit d'après cela que dans l'air ordinaire renfermant de l'oxygène à la tension de 150^{mm} , le minium ne peut se former au-dessus de la température de 550° . Mais la température d'oxydation la plus rapide est inférieure encore et voisine de 500° .

Pour rapprocher ces résultats des changements d'état de l'oxyde de plomb, il fallait d'abord déterminer leur température de production. J'ai ainsi trouvé :

Transformation allotropique.....	580°
Fusion.....	830

Il était impossible de pousser les mesures jusqu'au point de fusion parceque les pressions trop élevées auraient fait éclater l'appareil ; cette pression calculée par extrapolation serait voisine de 30 atmosphères. Il eut donc été impossible de vérifier une fois de plus, comme je me le proposais, la disparition des tensions fixes de dissociation au point de fusion. Quoi qu'il en soit, ces expériences suffisent pour expliquer qualitativement l'absorption de l'oxygène par la litharge fondue et son rochage au moment de la solidification. Aux températures supérieures à 630° et inférieures à 830° , l'oxyde de plomb solide chauffé dans de l'oxygène sous la pression atmosphérique n'en peut rien absorber, puisque la tension de dissociation du minium solide est supérieure à 1 atmosphère. Mais aussitôt l'oxyde de plomb fondu, le minium qui pourrait se former se dissoudrait et alors sa tension de dissociation s'abaisserait à peu près proportionnellement à sa dilution. Il s'en formera donc nécessairement une certaine quantité dans la proportion voulue pour que la tension du mélange liquide soit de 1 atmosphère. Au refroidissement le minium tendra à s'isoler à l'état solide, reprendra brusquement sa tension de 30 atmosphères et se décomposera en produisant le rochage.

Le point de transformation allotropique doit correspondre à un changement brusque dans la direction de la courbe de tension de dissociation, aux températures supérieures la loi d'accroissement des pressions doit brusquement devenir moins rapide. Mais la lenteur avec laquelle l'équilibre s'établit, rend les mesures très incertaines, et les erreurs d'expériences sont de l'ordre de grandeur du phénomène qu'il s'agit d'observer. Cependant la tension observée à 450° est de moitié inférieure à celle déduite par extrapolation des mesures faites aux températures élevées. Par conséquent aux basses températures la loi de variation des pressions serait plus rapide, comme la théorie le prévoit.

N° 161. — Sur les impuretés des carbures de calcium commercial ; par M. H. LE CHATELIER.

L'étude des impuretés du carbure de calcium est intéressante par les indications qu'elle peut donner sur les affinités réciproques de certains corps au voisinage de la température de 2000°.

Après le calcium et le carbone les deux corps les plus abondants sont le silicium et le fer. Il peut exister des combinaisons définies d'un quelconque de ces corps avec chacun des trois autres ; quelles sont celles qui se forment de préférence à la température de solidification du carbure de calcium ?

Le fer qui est le moins abondant des quatre corps considérés pourrait être entièrement saturé par un quelconque des trois autres. En fait il est exclusivement combiné au silicium. On le reconnaît en traitant par un acide le carbure préalablement hydraté et en mettant le résidu insoluble en suspension dans l'iodure de méthylène. Il se précipite de petits cristaux du siliciure de fer étudié par M. Moissan ; leur analyse conduit en effet à la formule SiFe^3 .

Le silicium en excès se combine soit au carbone, soit au calcium suivant les proportions relatives de ces divers corps : si le carbone est en excès par rapport au calcium, il se forme du siliciure de carbone cristallisé en lamelles d'apparence hexagonale et généralement colorées en bleu. On le retrouve avec le graphite en excès nageant à la surface de l'iodure de méthylène.

Si au contraire le calcium est en excès par rapport au carbone, il se forme du siliciure de calcium qui est disséminé dans la masse de carbure sous forme de grains métalliques ayant la couleur et l'éclat du zinc. On peut les isoler en éteignant rapidement le carbure dans un grand excès d'eau froide, séparant par lévigation les résidus les plus grossiers et le lavant pendant quelques secondes avec une solution d'acide acétique. Le résidu final est composé du siliciure de fer et des plus gros grains de siliciure de calcium qui ont résisté aux lavages rapides destinés à les isoler. Il n'y a dans ce cas ni graphite, ni siliciure de carbone, parce que le calcium doit être en excès pour permettre la formation du siliciure de calcium.

En résumé les affinités déterminantes qui règlent la répartition des éléments sont celles du fer pour le silicium et celles du calcium pour le carbone. Elles se satisfont tout d'abord, et les corps

restants se combinent entre eux d'une façon variable suivant que l'un ou l'autre est en proportion prépondérante.

Il semble exister deux siliciures de calcium différents. L'un d'eux est à peine attaqué par l'acide azotique et l'est facilement, au contraire, par l'acide chlorhydrique avec formation d'une matière jaune insoluble, le silicone de Wöhler. L'autre facilement attaqué par l'acide azotique et l'acide acétique, donne avec l'acide chlorhydrique non plus un dépôt jaune, mais blanc, qui de même que le silicone se dissout dans la lessive de potasse avec un abondant dégagement d'hydrogène.

Dans l'attaque du siliciure de calcium on a le plus souvent ensemble le composé jaune et le composé blanc. Les analyses de ce mélange conduisent à des compositions comprises entre celles qui correspondent aux deux formules :



Voici par exemple un résultat d'analyse :

Matière jaune.....	0gr,52
Hydrogène dégagé (0° et 760 ^{mm}).....	630 ^{cc}
Silice	0gr,57

ce qui correspond presque exactement à la seconde formule.

N° 162. — Action du chlore sur le chloral en présence du chlorure d'aluminium; par M. A. MOUNEYRAT.

M. H. Gautier a montré (*C. R.*, t. 101, p. 1161) que le chlore agissant sur le chloral, à la lumière diffuse, donne du tétrachlorure de carbone, de l'acide chlorhydrique et du chlorure de carbonyle.

De plus, Alphonse Combes a obtenu, par l'action prolongée du chlorure d'aluminium sur le chloral, de l'éthylène perchloré et un polymère du chloral [*Ann. Chim. Phys.*, (6) t. 12, p. 269].

Vu la propriété que possède le chlorure d'aluminium d'enlever à une partie du chloral tout son oxygène, j'ai pensé qu'on aurait, en chlorant le chloral en présence du chlorure d'aluminium, des résultats tout différents de ceux obtenus par H. Gautier.

Dans un ballon de 1000 cc. de capacité, plongé dans la glace et surmonté d'un réfrigérant ascendant, j'ai versé 500 gr. de chloral anhydre, puis, par petites portions et en évitant autant que possible tout échauffement, 150 gr. de chlorure d'aluminium parfaitement anhydre et bien pulvérisé (Dans cette opération il est nécessaire de refroidir, car si on laisse le ballon s'échauffer, il se dégage

des torrents d'acide chlorhydrique et la masse peut même être projetée au dehors). Après l'introduction de cette quantité de chlorure d'aluminium, la masse est devenue complètement solide. On porte alors le ballon dans un bain de paraffine maintenue à 75-80°. Au bout de 4 ou 5 heures, la masse est devenue fluide, on y ajoute encore par petites portions, 100 gr. de chlorure d'aluminium parfaitement anhydre et bien pulvérisé.

Dès que la masse est complètement fluidifiée, on y lance un courant régulier de chlore parfaitement sec.

Ce gaz est entièrement absorbé et il se produit un abondant dégagement d'acide chlorhydrique. Au bout de quelque temps, les parois du ballon, ainsi que le tube amenant le chlore dans la masse, se recouvrent de magnifiques cristaux blancs à odeur de camphre très prononcée.

Lorsque le chlore cesse d'être absorbé, c'est-à-dire lorsque tout dégagement d'acide chlorhydrique cesse de se produire, la masse, devenue alors complètement solide, est projetée par petites portions dans l'eau.

Il se dégage à ce moment de l'acide chlorhydrique, un peu de chlorure de carbonyle, et il vient surnager à la surface de l'eau une grande quantité d'une poudre blanche à odeur de camphre. On dissout cette poudre dans l'éther, la solution éthérée séchée au moyen du chlorure de calcium, est distillée dans une cornue. Le résidu de la distillation est purifié par sublimation.

Le corps ainsi obtenu a une odeur de camphre très prononcée, il se sublime à la température ordinaire.

Il fond en tube capillaire à 187-188° et bout à 185°; l'analyse donne les résultats suivants : matière, 0^{gr},20 — chlorure d'argent, 0^{gr},72 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 89.90 — calculé pour C²Cl⁶ : Cl, 89.80; — matière, 0^{gr},252 — acide carbonique, 0^{gr},093 — eau, 0^{gr},000 — soit en centièmes, trouvé : C, 9.92 — calculé pour C²Cl⁶ : C, 10.12.

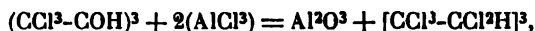
Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie à l'aide de la benzine comme dissolvant

Benzine.....	49 ^{gr} ,98	
Substance.....	2,093	
Point de congélation de la benzine pure	4.955	
— — — — — tenant le corps en dissolut. .	4.05	
d'où		

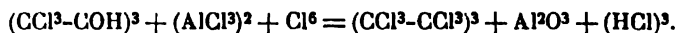
	Trouvé.	Calculé pour C ² Cl ⁶ .
$M = \frac{49 \times 4,386}{0,91} \dots\dots\dots$	235	237

Cette analyse nous montre qu'on a affaire à l'hexachloréthane C^2Cl^6 . Il se forme en outre, dans cette réaction de petites quantités de chlorure de carbonyle $COCl^2$. Mais le principal produit, est constitué par de l'hexachloréthane. C'est là un bon moyen de préparation de ce corps, car les rendements varient entre 75 et 80 0/0 du poids de chloral employé.

Je crois que la formation de l'hexachloréthane dans cette réaction est due à ce que tout d'abord il se forme, avec chloral et chlorure d'aluminium, du pentachloréthane, d'après l'équation suivante :



le pentachloréthane, sous l'influence du chlore en présence du chlorure d'aluminium, donne de l'acide chlorhydrique et de l'hexachloréthane $CCl^3 - CCl^2H + Cl^2 = HCl + CCl^3 - CCl^3$, la réaction totale est donc :



J'appuierai cette façon de voir par des expériences ultérieures.

N° 163. — Action du brome sur le chloral en présence du chlorure d'aluminium ; par M. A. MOUNEYRAT.

Je pensais tout d'abord que le brome, en agissant sur le chloral en présence du chlorure d'aluminium, me donnerait un produit mixte chlorobromé.

J'ai dissous, comme dans l'action du chlore sur le chloral en présence de $AlCl^3$, 250 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé, dans 500 gr. de chloral à la masse fluidifiée et portée à 75-80° ; j'ai ajouté à l'aide d'un entonnoir à robinet, du brome jusqu'à ce que ce dernier corps cesse d'être absorbé. A ce moment, la masse projetée dans une lessive de soude étendue, m'a donné une poudre que j'ai dissoute dans l'éther et purifiée par sublimation.

Le corps ainsi obtenu ne renferme pas de brome dans sa molécule, il a une odeur camphrée et se sublime à la température ordinaire ; il fond en tube capillaire à 187-188°, il bout à 185° ; l'analyse donne les résultats suivants : matière, 0^{gr},22 — chlorure d'argent, 0^{gr},80 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 89,90 — calculé pour C^2Cl^6 : Cl, 89,80 ; — matière, 0^{gr},275 — CO^2 , 0^{gr},102 — H^2O , 0^{gr},000 — soit en centièmes, trouvé : C, 9,82 — calculé pour C^2Cl^6 : C, 10,12.

Le poids moléculaire a été déterminé par la cryoscopie à l'aide de la benzine

Substance.....	2,090 ^{gr}
Benzène.....	50,00
Point de congélation du benzène pur	4.955
— — — — — tenant le corps en dissolut. ...	4.08

d'où

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ Cl ⁶ .
M = 49 $\frac{4,18}{0,87}$	234	237

Cette analyse montre que nous nous trouvons en présence de l'hexachloréthane C⁶Cl⁶.

Cette réaction est assez pénible et les rendements en perchloréthane sont beaucoup moins bons que précédemment.

J'ai également examiné l'action de l'iode sur le chloral en présence du chlorure d'aluminium, dans l'espoir d'avoir un produit chloro-iodé. Je me hâte de le dire, mes prévisions n'ont pas été réalisées et je n'ai encore obtenu que de l'hexachloréthane C⁶Cl⁶.

N° 164. — Action du chlore sur le pentachlorétane en présence du chlorure d'aluminium; par M. A. MOUNEYRAT.

Bien que le chlorure d'aluminium exerce sur le chloral une action spéciale (enlèvement d'oxygène), il m'a paru intéressant de vérifier si ce puissant agent de synthèse ne serait pas dans la série acyclique un agent chlorurant.

On sait déjà, d'après les recherches de Gustavson, H. Gautier, de MM. Friedel et Craft, que le chlorure d'aluminium est un chlorurant dans la série aromatique.

Pour faire cette vérification dans la série grasse, je me suis tout d'abord adressé à un corps renfermant une grande quantité de chlore dans sa molécule. J'ai pris le pentachloréthane obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le chloral anhydre (Paterno, *Ann. Chem.*, t. 151, p. 117).

A 150 gr. de pentachloréthane (C²Cl⁵H), placé dans un ballon porté à 70°, surmonté d'un réfrigérant ascendant et exposé à la lumière diffuse; j'ai fait passer pendant 30 heures un courant régulier de chlore sec. Ce dernier gaz n'a pas été absorbé, je n'ai pas eu de dégagement d'acide chlorhydrique et je n'ai pas trouvé d'hexachloréthane.

J'ai alors ajouté au pentachloréthane environ 30 gr. de chlorure d'aluminium parfaitement anhydre et bien pulvérisé et j'ai de nouveau fait passer un courant de chlore sec dans la masse portée à 70° à l'aide d'un bain de paraffine. Le chlore a été complètement absorbé et j'ai obtenu aussitôt un abondant dégagement d'acide chlorhydrique.

Au bout de 4 heures environ, le contenu du ballon était solide, blanc. Lorsque le chlore a cessé d'être absorbé, j'ai jeté, par petites portions, la masse blanche d'odeur camphrée dans l'eau.

J'ai eu un dégagement d'acide chlorhydrique et une poudre blanche surnageant à la surface de l'eau.

Cette poudre a été dissoute dans l'éther, la solution étherée séchée au moyen du chlorure de calcium, puis distillée dans une cornue. Le résidu de la distillation a été purifié par sublimation. J'ai obtenu un corps à odeur de camphre très prononcée, se sublimant à la température ordinaire, fondant en tube capillaire à 187-188°, distillant à 185°.

L'analyse m'a donné les résultats suivants : matière, 0^{gr},21 — AgCl, 0^{gr},76 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 89.50 — calculé pour C²Cl⁶ : Cl, 89.80; — matière, 0^{gr},250 — CO², 0^{gr},920 — H²O, 0^{gr},000 — soit en centièmes, trouvé : C, 10.00 — calculé pour C²Cl⁶ : C, 10.12.

La méthode cryoscopique, en employant la benzine pure, m'a donné :

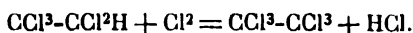
Benzène.....	49 ^{gr} ,95
Substance.....	2,092
Point de congélation du benzène pur.....	4.955
— — — — — tenant le corps en dissolut....	4.05

d'où

	Trouvé.	Calculé pour C ² Cl ⁶ .
M = 49 $\frac{4,18}{0,90}$	233	237

Cette analyse indique que l'on a de l'hexachloréthane C²Cl⁶.

Dans cette réaction il ne se forme que de l'acide chlorhydrique et de l'hexachloréthane. L'équation qui indique la formation de ces corps est donc la suivante :



C'est là un excellent moyen de préparation de l'hexachloréthane, les rendements sont à peu près théoriques. De plus, il est à noter

que dans cette réaction et dans beaucoup d'autres que je poursuis pour vérifier l'action chlorurante du chlorure d'aluminium, l'action bromurante du bromure d'aluminium, l'action iodurante de l'iodure d'aluminium, il ne se forme pas de produits goudronneux, comme cela a lieu dans la série cyclique, produits qui rendent plus ou moins pénible la séparation du corps dont on fait la synthèse.

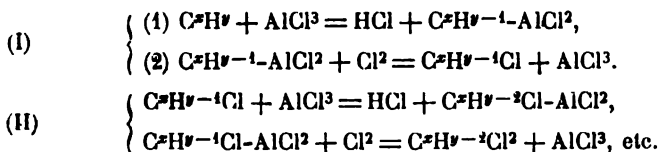
Cette expérience nous permet de conclure que le chlorure d'aluminium est un agent chlorurant très énergique.

J'ai observé qu'en chauffant le pentachloréthane à 70° avec du chlorure d'aluminium anhydre on a un dégagement très manifeste d'acide chlorhydrique.

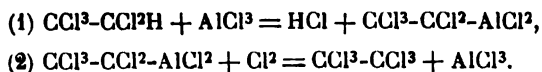
En me basant sur cette observation, je crois qu'on peut expliquer l'action chlorurante du chlorure d'aluminium en admettant la formation d'un composé organométallique qui se détruirait en absorbant du chlore et régénérerait le chlorure d'aluminium et un corps plus chloré que celui d'où l'on est parti.

Si bien qu'une quantité très faible de chlorure d'aluminium pourrait chlorer une grande quantité de corps.

Les réactions qui rendent compte de ces faits, sont les suivantes :



Avec le pentachlorure, par exemple, on aurait :



N° 165. — Action du chlore sur le tétrabromure d'acétylène en présence du chlorure d'aluminium; par M. A. MOUNEYRAT.

A 100 gr. de tétrabromure d'acétylène ($\text{CHBr}^1\text{-CHBr}^2$) placés dans un ballon porté à 70-80° et surmonté d'un réfrigérant ascendant, j'ai ajouté 30 gr. de chlorure d'aluminium anhydre et bien pulvérisé.

J'ai chauffé ce mélange pendant 2 heures à la température ci-dessus mentionnée. Il s'est produit un dégagement lent, mais manifeste d'acide chlorhydrique.

Au bout de ce temps, j'ai lancé dans la masse un courant de chlore parfaitement sec. Tout d'abord, il se dégage beaucoup d'acide chlorhydrique, puis bientôt des torrents de brome.

Lorsque ce dernier corps cesse de se dégager et que le chlore cesse d'être absorbé, on projette la masse par petites portions dans l'eau additionnée de lessive de soude. Il vient surnager à la surface du liquide une poudre blanche, si la température n'a pas dépassé 80° et si la quantité de chlorure d'aluminium ajoutée est faible; noire, au contraire, si la température a dépassé 80° et si la quantité de chlorure d'aluminium ajoutée est trop forte.

On dissout cette poudre dans l'éther, on sèche la solution étherée avec du chlorure de calcium, on distille et on sublime le résidu.

Le produit de la sublimation est en beaux cristaux blancs à odeur de camphre; ce corps fond en tubes capillaires à 187-188° et bout à 185°. Il ne renferme pas de brome dans sa molécule.

Analyse. — Matière, 0^{gr},22 — AgCl, 0^{gr},795 — soit en centièmes, trouvé : Cl, 89.30 — calculé pour C²Cl⁶ : Cl, 89.80; — matière, 0^{gr},251 — CO², 0^{gr},092 — H²O, 0^{gr},000 — soit en centièmes, trouvé : C, 9.96 — calculé pour C²Cl⁶ : C, 10.12.

Le poids moléculaire nous a donné :

Benzène.....	50 ^{gr} ,00
Substance.....	2,092
Point de congélation de la benzine pure.....	4.955
— — — — — tenant le corps en dissolut. .	4.07
d'où	

	Trouvé.	Calculé pour C ² Cl ⁶ .
$M = 49 \frac{4,184}{0,88} \dots\dots\dots$	233	237

L'analyse montre que l'on a de l'hexachloréthane C²Cl⁶, vu le dégagement d'acide chlorhydrique et de brome qui se produisent dans cette réaction; l'équation qui donne naissance à C²Cl⁶ peut donc s'exprimer ainsi :



Le bromure d'éthylène CH³Br-CH³Br, traité de la même façon, m'a également conduit à l'hexachloréthane C²Cl⁶.

Je poursuis l'étude de l'action du chlore sur les autres composés de la série acyclique en présence du chlorure d'aluminium, ainsi que l'action du brome et de l'iode sur ces mêmes composés en présence du bromure et de l'iodure d'aluminium, je m'occupe en

même temps des dérivés aromatiques de l'hexachloréthane par la méthode de MM. Friedel et Craft.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne.)

N° 166. — Sur les glucosines ; par M. C. TANRET.

En faisant agir l'ammoniaque sur le glucose à 100° j'ai observé qu'il forme une série de bases parmi lesquelles se trouvent les glucosines α et β que j'ai étudiées (*C. R.*, 1885, t. 100, p. 1540).

MM. Brandes et Stoehr (*Journ. f. prakt. Ch.*, t. 54, p. 481) contestent les formules des glucosines, prétendant que la glucosine α qui bout à 136° n'a pas la formule $C^6H^5Az^2$, mais n'est qu'un mélange de pyridine C^5H^5Az , de pyrazine $C^4H^4Az^2$ et de méthylpyrazine $C^5H^6Az^2$. Quant à la glucosine β , que j'ai donnée comme bouillant à 155-160°, ces auteurs n'ayant rien obtenu au-dessus de 155°, mais seulement de 147 à 155° quelques décigrammes de diméthylpyrazine $C^6H^8Az^2$, en concluent que cette glucosine n'a pas la formule $C^7H^{10}Az^2$, soit celle de la triméthylpyrazine, qui bout selon eux à 170°, mais la formule $C^6H^8Az^2$.

Que les résultats obtenus par MM. Brandes et Stoehr diffèrent quelque peu des miens, cela doit être, car le procédé qu'ils ont suivi pour obtenir leurs bases a avec le mien une différence capitale. Après avoir chauffé 30 à 40 heures à 100° en tubes scellés de l'ammoniaque et du glucose, j'agite le sirop noirâtre qui en résulte avec du chloroforme, puis celui-ci avec un excès d'acide sulfurique à 1/10. On a alors à l'état de sulfates de l'ammoniaque et des alcaloïdes très basiques ; mais le chloroforme retient encore un mélange d'environ 1/3 d'alcaloïdes solides et 2/3 d'alcaloïdes liquides. Or, ce sont ces derniers que j'obtiens par simple distillation et qui constituent seuls les glucosines.

MM. Brandes et Stoehr chauffent comme moi à 100° l'ammoniaque et le glucose, mais distillent ensuite avec de la *potasse* le sirop noirâtre formé. Ils obtiennent donc en plus des glucosines : 1° les bases très alcalines enlevées au chloroforme par l'acide sulfurique ; 2° les produits de l'action de la potasse sur les bases solides et fixes, ainsi que sur le singulier corps azoté que Thénard a observé et comparé à une substance albuminoïde.

Parmi les bases de MM. Brandes et Stoehr se trouvent ainsi de la pyridine et de la pyrazine. Or, la pyridine *ne peut* se trouver dans les glucosines, car une solution sulfurique de pyridine qu'on agite avec du chloroforme ne lui cède pas de base, et celle-ci n'y

passé que si elle a été mise en liberté par de la soude ou de la potasse. S'il s'en trouve dans les produits de la réaction de l'ammoniaque sur le glucose, elle doit être enlevée par l'acide sulfurique et ne plus rester dans le chloroforme avec les glucosines. — Du reste, comme je l'ai écrit des glucosines, « leur réaction n'est que légèrement alcaline, et comme d'autres bases faibles, la caféine, la narcotine, etc., elles sont enlevées par le chloroforme à leurs solutions acides. Elles ne précipitent aucun oxyde métallique, etc. ». Or, la pyridine est très alcaline et précipite les solutions des sels de fer, de cuivre, etc. J'ajouterai que j'ai encore observé cette précipitation avec un mélange de 1 p. de pyridine et de 9 p. de glucosine α . — La glucosine α a donné aux analyses 66,60 et 66,45 de carbone; la formule $C^6H^8Az^2$ exigeant 66,66. — La formule de MM. Brandes et Stoehr en exige 63,83. Si donc il n'y a pas de pyridine qui y soit mélangée pour relever la teneur en carbone de leur formule (la pyridine en contenant 74,95 0/0); à plus forte raison n'y a-t-il pas de pyrazine à 60 0/0 de carbone seulement.

Quant à la glucosine β , qui ne constitue guère que le 1/20 du poids de la glucosine α , si les auteurs cités n'ont rien obtenu au-dessus de 155°, c'est évidemment qu'ils ont opéré sur des quantités insuffisantes de produit.

**N° 167. — Sur le chlorhydrate de glucosamine ;
par M. C. TANRET.**

Le chlorhydrate de glucosamine possède la birotation (1); sa solution récente et faite à froid présente un pouvoir rotatoire dextrogyre bien plus élevé que celui auquel elle se fixe après quelque temps. Il doit donc exister deux modifications de ce corps : la modification α , qui est le chlorhydrate de glucosamine ordinaire cristallisé dans l'eau et à pouvoir rotatoire le plus élevé, et la modification β , à pouvoir rotatoire plus faible, mais stable, celle qui n'est connue qu'en solution. Il m'a paru intéressant d'obtenir cette modification cristallisée, comme je l'ai déjà fait pour plusieurs sucres.

I. — Une question se pose d'abord : quel est le pouvoir rotatoire exact du chlorhydrate de glucosamine β ? Les auteurs dont je rap-

(1) WINTERSTEIN, *Berichte*, t. 27, p. 3113.

porte les déterminations ne sont, en effet, guère d'accord sur ce point.

AUTEURS.	P 0/0.	t.	α_D .
Ledderhose	10 à 16.5	0-21°,5	+ 69°5 (1)
Tiemann.....	5.58	20°	74,64 (2)
	2.59	20	70,71
	14.37	18	70,59 (3)
Hoppe-Seyler	7.19	17	70,61
	4.28	16	70,90

(1) *Zeit. phys. Ch.*, t. 4, p. 139.
 (2) *Berichte*, t. 9, p. 49.
 (3) *Zeit. phys. Ch.*, t. 20, p. 408.

Ledderhose, l'auteur de la glucosamine, admet que la température est sans influence sur α_D de 0° à 21°,5.

Voici les résultats que j'ai obtenus avec du chlorhydrate de glucosamine plusieurs fois recristallisé et séché à 100°.

P.	V.	T.	α_D .
gr			
0,7	21°	20°	+72°43
1,7	38	20	72,33
			(alcool à 50 0/0).
1,4	14	20	72,50
1,4 (1)	14,2	20	72,00
6,0 (2)	19	23	72,87

(1) Chlorhydrate de glucosamine provenant de la chitine d'*aspergillus niger*.
 (2) Sel 6 grammes; eau 15 grammes.

Ces solutions ont été faites à froid et examinées après 1 et 2 jours, sauf la dernière qui a été obtenue à 60°, chauffée un quart d'heure à 55° pour assurer la formation de la modification β et examinée 2 heures après à 23°.

D'après mes déterminations, le pouvoir rotatoire de la glucosamine β peut donc être considéré comme $\alpha_D = +72°,50$; il est sensiblement indépendant de la concentration, et l'alcool est sans influence sur lui.

Mais comment expliquer le désaccord des auteurs sur le pouvoir

rotatoire d'un corps aussi facile à purifier que le chlorhydrate de glucosamine ? Par la façon sans doute dont ils ont fait leurs solutions. J'ai observé, en effet, que les solutions de chlorhydrate de glucosamine sont très altérables à chaud, ce qui indique leur rapide coloration. Une solution faite à chaud a ainsi un pouvoir rotatoire moindre qu'une solution faite à froid. Une solution à 30 0/0, maintenue 10 minutes dans un bain-marie bouillant, ne m'a plus donné que $\alpha_p = +70^\circ,92$; une autre à 10 0/0, après 14 minutes, $\alpha_p = 70^\circ,80$, et, après 28 minutes, $\alpha_p = +70^\circ$. — Une solution de chlorhydrate de glucosamine dont on veut prendre le pouvoir rotatoire doit donc être faite à froid ou à une douce chaleur.

J'ai trouvé pour le chlorhydrate de glucosamine α (solution et examen faits en 4 minutes à 20°) $\alpha_p = +100^\circ$.

II. — Pour préparer le chlorhydrate de glucosamine β , la cristallisation à chaud ne réussit pas ; il faut avoir recours à l'alcool absolu. On fait donc à 60° une dissolution aussi concentrée que possible, mais telle qu'elle puisse être refroidie sans cristalliser aussitôt, soit de 1 p. de sel pour 2 p. d'eau ; puis, dès qu'elle est refroidie, on la verse en agitant vivement dans 10 fois son poids d'alcool absolu. La modification β , rendue insoluble et immobilisée pour ainsi dire, se dépose en cristaux microscopiques qu'on essore rapidement et dessèche ensuite sur l'acide sulfurique. Ce chlorhydrate, dissous dans l'eau, a immédiatement $\alpha_p = +75^\circ$, puis, après quelques heures, $\alpha_p = +72^\circ,50$; il contient donc 1/10 de la modification α qui s'est reformée et a cristallisé en même temps. Une solution de 1 p. sel pour 2,5 p. d'eau m'avait donné pour le produit $\alpha_p = +77^\circ,50$, et pour les cristaux qui s'étaient déposés 24 heures après $\alpha_p = +90^\circ$.

M. Wyruboff a bien voulu examiner deux échantillons de chlorhydrate de glucosamine que je lui ai remis : les uns, déposés lentement d'une solution aqueuse ; les autres, précipités rapidement par l'alcool absolu. Il a trouvé que la description du chlorhydrate de glucosamine faite par Bücking (*Zeitsch. für Kryst.*, t. 1, p. 304) répond bien aux premiers. — La modification α cristallise donc dans le système monoclinique.

Le second échantillon était constitué par des lamelles microscopiques extrêmement fragiles, la plupart brisées, mais certainement hexagonales. M. Wyruboff en a trouvé, en effet, qui avaient le contour d'un hexagone régulier. En lumière polarisée, elles restent éteintes ; seuls les fragments des lamelles couchées sur la tranche ou inclinées polarisent et montrent une biréfringence très faible qui ne permet pas, en lumière convergente, de voir la croix noire.

Les deux modifications du chlorhydrate de glucosamine ont ainsi un pouvoir rotatoire distinct et cristallisent dans deux systèmes différents.

N° 168. — Sur la méthylbutylènediamine active (méthyl-2-AzH²CH².CH.CH².CH²AzH² diaminobutane-1.4) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}^2 \end{array}$; par MM. L.

ETAIX et P. FREUNDLER.

La série des éthers de l'acide β -méthyladipique actif constitue une exception à la loi du produit d'asymétrie, en ce sens que la courbe de variation de $(\alpha)_D$, qui devrait devenir asymptotique à l'axe des x , tend au contraire à s'en éloigner à partir du terme propylique. Cette anomalie peut être attribuée au fait que les chaînes substituées deviennent de plus en plus longues, et que le principe de la liaison mobile devient, dans ces conditions, extrêmement improbable. Or, on sait que ce principe est à la base de la formule du produit d'asymétrie.

Il était intéressant de rechercher si la variation du pouvoir rotatoire s'effectue en sens inverse lorsqu'on décharge les groupements mobiles au lieu de les charger. Une pareille opération n'a encore presque jamais été faite, car il n'est pas facile d'enlever à une chaîne carbonée les deux atomes de carbone extrêmes par des réactions modérées qui ne détruisent pas le pouvoir rotatoire.

La réaction d'Hoffmann ne s'applique pas aux acides bibasiques; ou du moins, dans le cas de l'acide β -méthyladipique, elle ne conduit pas au résultat cherché. L'ingénieuse méthode de M. Curtius se prête, au contraire, assez facilement au cas présent, et elle a permis d'obtenir une certaine quantité de méthyl-2-butylènediamine active.

Bien que l'étude des dérivés de cette base ne soit pas complète, les résultats obtenus actuellement seront exposés ici, car ils permettent de résoudre la question posée plus haut.

Partie expérimentale. — On sait que la méthode de M. Curtius consiste à transformer l'éther d'un acide en C² dans l'hydrazide correspondante; cette hydrazide est traitée par l'acide azoteux de façon à obtenir l'azide; on chauffe ensuite cette azide avec de l'alcool absolu, et on décompose par l'acide chlorhydrique fumant l'uréthane qui s'est formé.

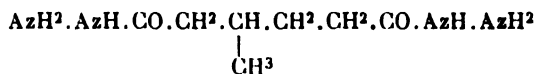
Le β -méthyladipate d'éthyle employé pour ces recherches a été préparé par le procédé décrit autrefois [*Bull. Soc. chim.* (3), t. 13,

p. 6 et 823]; toutefois, au lieu de chauffer le menthol avec du bichromate et de l'acide sulfurique concentré, à 140°, on se sert d'acide dilué (1:6) et on laisse la masse s'échauffer d'elle-même. Par ce procédé, 300 gr. de menthol fournissent facilement 250 gr. de menthone absolument pure, bouillant à 205-206° (Beckmann, *Ann. Chem.*, t. 250, p. 325).

L'éther β -méthyladipique, préparé avec cette menthone, possède un pouvoir rotatoire plus fort $[\alpha]_D = +3^\circ$ que celui qui avait été obtenu par l'autre méthode. M. Rawitzer a signalé déjà ce fait (Thèse de doct., Zurich 1896, p. 38).

Quant à l'hydrate d'hydrazine fumant, le meilleur procédé de préparation consiste à précipiter exactement une solution bouillante de sulfate d'hydrazine par de l'hydrate de baryte et à fractionner la liqueur filtrée. La portion qui bout de 116 à 119° est recueillie séparément; elle constitue de l'hydrate fumant à 99 0/0 (rendement 55 gr. à partir de 200 gr. de sulfate). Les autres portions sont retransformées en sulfate et servent à une nouvelle opération.

Hydrazide β -méthyladipique



— Ce composé s'obtient en chauffant 6 heures au bain d'huile, à 150-170°, en vase clos, un mélange d'éther β -méthyladipique (75 gr. ou 1 mol.) et d'hydrate d'hydrazine fumant (55 gr. ou 2 mol. 1/4). Par refroidissement, l'hydrazide se prend en masse; on l'essore et on la broie deux ou trois fois avec de l'alcool méthylique froid, puis on la fait cristalliser dans de l'alcool bouillant. Les eaux de lavage et les eaux-mères peuvent être employées telles quelles pour la préparation de l'azide.

L'hydrazide méthyladipique cristallise en aiguilles blanches fusibles à 136°. Elle est soluble dans l'eau, dans l'alcool bouillant et dans l'acétone, mais elle est presque insoluble dans l'alcool froid et dans les autres dissolvants organiques. Un dosage d'azote a donné les chiffres suivants: subst. empl., 0^{re}, 2783; azote recueilli, 69 cc.; H = 764 mm.; t = 16°. Azote, 29,45 0/0; calculé, 29,79.

Azide méthyladipique $\text{C}^8\text{H}^{12}\left(\text{CO}.\text{Az}\begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \parallel \\ \text{Az} \end{smallmatrix}\right)^2$. — Pour préparer

l'azide, on dissout l'hydrazide dans 10 fois son poids d'eau glacée, on ajoute de l'azotite de sodium (environ 3 mol.), puis de l'acide acétique, jusqu'à réaction fortement acide. L'azide se précipite

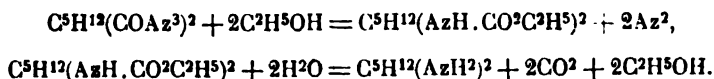
peu à peu sous la forme d'une huile brunâtre, très lourde, qui ne se solidifie pas à -10° . On ne peut pas la purifier complètement, car elle se décompose assez rapidement, surtout à la température ordinaire.

Dès que la précipitation est complète, on isole l'azide au moyen de l'éther, on lave la solution étherée avec de l'eau glacée, on la sèche aussi rapidement que possible au moyen de chlorure de calcium fondu et on la chauffe telle quelle avec un excès d'alcool absolu au réfrigérant ascendant.

Lorsque la première réaction est terminée, on distille l'éther, on rajoute une nouvelle quantité d'alcool absolu et l'on chauffe de nouveau pendant 6 heures.

Méthylbutylènediamine. — Du fait que l'azide n'a pas été desséchée complètement, il résulte que l'on obtient un mélange d'uréthane et de l'acide carbamique correspondant. Ce mélange a été chauffé tel quel en tube scellé, à $130-150^{\circ}$, par portions de 5 gr., avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le contenu des tubes a été filtré, sursaturé par de la potasse solide, et la base a été extraite par l'éther et purifiée par distillation.

Les deux réactions précédentes peuvent être représentées par les équations suivantes :



$\text{AzH}^3.\text{CH}^3.\text{CH}.\text{CH}^3.\text{CH}^3.\text{AzH}^3$
La méthylbutylènediamine active $\begin{array}{c} | \\ \text{CH}^3 \end{array}$

se présente sous la forme d'un liquide mobile, doué d'une odeur vireuse, qui bout à 170° et qui fume à l'air.

Le pouvoir rotatoire spécifique de la base en solution alcoolique est égal à $+30^{\circ}.5$ ($l=5$; $\rho=1,0184$; $\alpha=+40'$).

Le *chlorhydrate* cristallise en petits prismes solubles dans l'alcool et dans l'eau. — Dosage de chlore : trouvé, 41,0 ; calculé, 40,7.

Le *chloroplatinate* $\text{C}^5\text{H}^{12}(\text{AzH}^3)^2.2\text{HCl}.\text{PtCl}^4$ se présente sous la forme de paillettes orangées qui se décomposent à 200° en fondant. Il est peu soluble dans l'eau froide. — Dosage du platine : trouvé, 38 0/0 ; calculé, 38,11 0/0.

Le *picrate* cristallise en petites aiguilles jaunes qui se décomposent vers 180° .

Le *dérivé dibenzoylé*, préparé par la méthode de Baumann-

Schotten, fond à 151-152°. Il se présente sous la forme d'aiguilles blanches solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

Le pouvoir rotatoire de la méthylbutylènediamine est plus fort que celui de l'acide méthyladipique ; on voit donc que la réduction des chaînes longues rattachées au carbone asymétrique produit l'effet inverse de leur allongement.

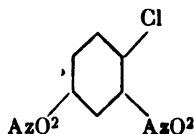
Mais le résultat le plus intéressant de ce travail est le fait que les opérations successives auxquelles on a soumis le corps primitif ne l'ont pas racémisé, au moins d'une façon sensible. On aurait pu s'attendre à ce que, soit l'action de l'hydrazine, soit celle de l'acide chlorhydrique à 150°, aurait détruit le pouvoir rotatoire. Il semblerait résulter de là que la racémisation dépend, non pas des agents de transformation, mais des groupements qui sont rattachés au carbone asymétrique. En particulier, les corps actifs dans lesquels ces groupements sont hydrocarbonés ou fixés par l'intermédiaire de groupements hydrocarbonés paraissent doués d'une stabilité particulière.

(Travail fait au laboratoire de chimie organique
de la Faculté des sciences de Paris.)

**N° 169. — Sur le dinitrophényl-diacétyl-méthane ;
par M. F. MUTTELET.**

Les travaux d'Alphonse Combes ont montré que dans l'acétyl-acétone $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COCH}_3$, les hydrogènes du groupe central CH_2 étaient remplaçables par des radicaux alcooliques CH_2 , C^*H_2 , etc., et que l'on réalisait cette substitution en traitant le sel de sodium de l'acétylacétone $\begin{matrix} \text{CH}_3\text{CO} \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{matrix} > \text{CH}\cdot\text{Na}$ par les iodures des radicaux alcooliques.

J'ai cherché à remplacer d'une manière analogue ces mêmes hydrogènes par un radical aromatique et j'ai employé, pour réaliser mes essais, le chlordinitrobenzène



dans lequel le chlore possède une mobilité comparable à celle qu'il a dans un chlorure de radical alcoolique.

De l'acétylacétionate de sodium (1 partie) est dissous dans de l'alcool fort au bain-marie et à cette solution chaude on ajoute du chlordinitrobenzène (1 partie). Il se produit immédiatement un

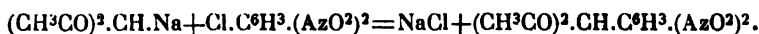
dépôt blanc cristallin. Quand ce dépôt cesse d'augmenter, on considère la réaction comme terminée.

On jette le tout dans l'eau. Il se dépose une huile ; on acidifie légèrement avec l'acide chlorhydrique. L'excès d'acétylacétonate de sodium est détruit, l'acétylacétone se dissout dans l'eau et par agitation l'huile ne tarde pas à cristalliser. Les cristaux recueillis à la trompe et repris par l'alcool, dans lequel ils sont très peu solubles à froid, fondent à 121°.

Chauffé à 100°, le produit ne perd pas de poids, et après cette dessiccation il donne les résultats suivants à l'analyse :

	Trouvé.	Calculé pour (CH ³ CO) ² .CH.C ⁶ H ³ .(AzO ²) ² .
C.	50.07	49.62
H	3.76	3.75

Ce produit est donc du dinitrophényl-diacétyl-méthane. La réaction qui lui a donné naissance est représentée par l'équation suivante :

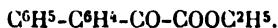


L'étude de ce composé continue.

(Travail fait au laboratoire d'études et de recherches de l'École municipale de physique et de chimie de Paris.)

N° 170. — Action du chlorure d'éthyloxalyle sur le diphenyle en présence du chlorure d'aluminium ; par M. L. ROUSSET.

On fait tomber par petites portions 1 molécule de chlorure d'éthyloxalyle dans une solution sulfocarbonique bouillante contenant 1 molécule de diphenyle et 133 gr. de chlorure d'aluminium. Il se dégage la quantité théorique d'acide chlorhydrique, et dans le ballon on a une masse brune insoluble dans le sulfure de carbone et que l'on traite par l'eau. La couche sulfocarbonique est lavée successivement avec de l'eau chlorhydrique et avec de l'eau distillée ; on chasse le sulfure de carbone au bain-marie, puis le résidu est rectifié dans le vide. On retrouve un peu de diphenyle et l'éther glyoxylique formé passe à la deuxième distillation vers 232°, sous 9 mm. Il répond à la formule



Analyse. — Matière, 0^{gr},2595 — CO², 0^{gr},714 — H²O, 0^{gr},1338 — soit en centièmes, trouvé : C, 75.04 ; H, 5.73 — calculé : C, 75.59 ; H, 5.51.

Cet éther cristallise et, après cristallisation dans l'alcool, puis dans la ligroïne légère, il constitue des lamelles blanches fusibles à 39°.

On saponifie cet éther par la soude en solution aqueuse et à l'ébullition ; on obtient ainsi un sel de sodium très peu soluble que l'on dissout dans l'eau, et l'on met l'acide en liberté par l'acide sulfurique à 25 0/0. L'acide diphénylglyoxylique qui en résulte constitue un corps solide, blanc, très soluble dans les dissolvants ordinaires et qui, après cristallisation dans le benzène, fond vers 170° en se décomposant.

Cet acide est bouilli avec de l'aniline et la phénylimide formée est décomposée par ébullition avec l'acide sulfurique à 25 0/0. Après refroidissement, on extrait par l'éther l'aldéhyde phénylbenzoïque produite ; on distille l'éther et le résidu, rectifié dans le vide, bout à 184° sous 11 mm.

Par refroidissement, cette aldéhyde se solidifie ; elle est très soluble dans les dissolvants ordinaires, sauf dans la ligroïne légère, où elle cristallise en petites aiguilles blanches, groupées, très dures, fusibles à 57°.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2676 — CO², 0^{gr},8403 — H²O, 0^{gr},1384 soit en centièmes, trouvé : C, 85.64 ; H, 5.75 — calculé pour C⁶H⁵-C⁶H⁴-COH : C, 85.71 ; H, 5.49.

Avec l'hydrazine en solution hydroalcoolique, elle fournit une hydrazone qui cristallise dans le benzène en belles lamelles jaunes, très brillantes, fusibles vers 245° et répondant à la formule



Dosage de l'azote.

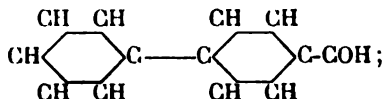
Matière employée.....	0 ^{gr} ,3227
Azote recueilli.....	22 ^{cc} ,5
Température.....	26°,4
Pression.....	752 ^{mm} ,5

soit en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
Az.....	7.63	7.77

Pour établir la constitution des dérivés précédemment obtenus, on a soumis cette aldéhyde à l'oxydation par le permanganate de potassium en solution alcaline et à chaud. L'oxydation terminée, on filtre et l'acide formé est précipité par l'acide sulfurique à 25 0/0. Il est solide ; on le fait cristalliser dans l'alcool, d'où il se dépose en belles aiguilles blanches fusibles à 216° et dont la com-

position répond à celle de l'acide paraphénylbenzoïque. Il en résulte que l'aldéhyde préparée répond à la formule de constitution suivante :



on en déduit facilement celles des composés précédemment décrits.

Pensant que les deux groupements phényles du diphenyle étaient pareils, j'ai essayé, mais sans succès, de substituer dans chacun d'eux le résidu glyoxylique, afin d'obtenir une dialdéhyde. Pour cela, on opérait en solution dans la nitrobenzine, où la combinaison aluminique est soluble, et à la température du bain-marie, en employant pour 1 molécule de diphenyle 266 gr. de chlorure d'aluminium et 2 molécules de chlorure d'éthylloxalyle.

Pendant l'opération, outre l'acide chlorhydrique, il se dégage un gaz non absorbé par l'eau, brûlant d'une flamme bleue : c'est de l'oxyde de carbone. Le produit de la réaction, traité à la manière ordinaire, donne beaucoup de diphenyle, de l'éther glyoxylique bouillant à 232° sous 9 mm. et un résidu noir qu'on ne peut distiller, car il se décompose, mais qui est soluble dans les alcalis. De ce résidu on n'a pu extraire aucun produit défini.

(Laboratoire de M. Barbier, Faculté des sciences de Lyon.)

N° 171. — Action du chlorure d'éthylloxalyle sur l'éthyl- α -naphтол en présence du chlorure d'aluminium ; par M. L. ROUSSET.

On opère la condensation du chlorure d'éthylloxalyle avec l'éthyl- α -naphтол comme je l'ai indiqué pour le méthyl- α -naphтол (*Bull. de la Soc. chim.*, t. 17, p. 300).

L'éther α -éthylloxynaphтыlglyoxylique produit bout à 240-245° sous 10 mm. ; il cristallise après refroidissement et, après cristallisation dans l'alcool, il constitue des lamelles blanches, brillantes, fusibles à 83°.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2622 — CO², 0^{gr},6777 — H²O, 0^{gr},1441 — soit en centièmes, trouvé : C, 70,49 ; H, 6,11 — théorie : C, 70,59 ; H, 5,88.

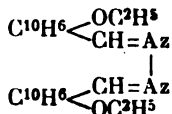
L'acide glyoxylique, qui en résulte par saponification au moyen de la soude en solution aqueuse, fond à 160°, et avec l'aniline il donne une phénylimide qui cristallise dans le benzène en petits grains jaunes fusibles à 72°.

En décomposant cette phénylimide par l'acide sulfurique à 25 0/0 et à l'ébullition, on obtient l'aldéhyde α -éthoxynaphtoïque que l'on fait cristalliser dans l'alcool, puis dans le benzène, et qui fond à 72°.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2757 — CO², 0^{gr},7835 — H²O, 0^{gr},1516 soit en centièmes, trouvé: C, 77.51; H, 6.11 — théorie pour C¹⁰H⁶ < $\begin{smallmatrix} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{COH} \end{smallmatrix}$: C, 78.00; H, 6.00.

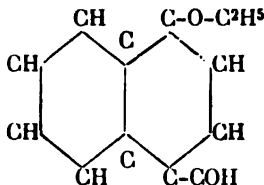
L'hydrazone de cette aldéhyde cristallise dans le xylène sous forme de petits grains jaunes fusibles à 204°. Elle est très peu soluble dans les dissolvants ordinaires.

Le dosage de l'azote dans ce composé donne 7,05 0/0; la théorie pour le composé



exige, 7,07 0/0.

Par analogie avec les produits fournis par le méthyl- α -naphтол, on peut admettre que dans l'éthyl- α -naphтол la substitution s'est faite en para par rapport à l'éthoxyle, et alors l'aldéhyde précédente a pour constitution



On remonte facilement aux autres composés décrits.

(Laboratoire de M. Barbier, Faculté des sciences de Lyon.)

N° 172. — Sur la réaction de Perkin appliquée à quelques aldéhydes de la série du naphtalène; par M. L. ROUSSET.

On sait que si l'on chauffe les aldéhydes avec les anhydrides d'acides et le sel de sodium correspondant bien desséché, on obtient des acides non saturés.

J'ai appliqué cette réaction aux aldéhydes de la série du naphtalène que j'ai précédemment décrites. Pour cela, on chauffait pendant des durées variables à 180° : 1 partie d'aldéhyde, 3 parties d'anhydride d'acide et 1 partie du sel de sodium desséché. Le produit de la réaction était traité par l'eau, puis extrait à l'éther.

On distillait l'éther sur une solution de carbonate de soude ; la solution sodique était à nouveau agitée avec l'éther qui enlevait le produit neutre, et la solution aqueuse, rendue acide par l'acide sulfurique à 25 0/0, laisse précipiter les acides formés.

Les résultats ainsi obtenus sont les suivants :

Aldéhyde α -naphtoïque. — L'aldéhyde α -naphtoïque, avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, fournit seulement de l'acide α -naphtylacrylique, fusible à 205°, après cristallisation dans l'alcool et dans le benzène.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2717 — CO₂, 0^{gr},7846 — H₂O, 0^{gr},1329 — soit en centièmes, trouvé : C, 78.76 ; H, 5.43 — calculé pour C¹⁰H⁷-CH=CH-COOH : C, 78.79 ; H, 5.05.

Cet acide a déjà été obtenu par ce procédé par Lugli (*Gazz. chim. ital.*, t. 11, p. 394).

On a soumis cet acide à la distillation à la pression ordinaire dans le but de produire l' α -naphtyléthylène. On n'a obtenu qu'un produit solide qui, après cristallisation dans le benzène, fond à 203° et qui répond toujours à la formule C¹⁰H⁷-CH=CH-COOH. C'est encore de l'acide α -naphtylacrylique.

Si l'on chauffe l'aldéhyde α -naphtoïque avec l'anhydride propionique et le propionate de sodium, on obtient surtout des produits neutres, parmi lesquels on trouve l' α -naphtylpropène, qui constitue un liquide bouillant à 137-138° sous 10 mm.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2822 — CO₂, 0^{gr},9555 — H₂O, 0^{gr},1875 — soit en centièmes, trouvé : C, 92.34 ; H, 7.38 — calculé pour C¹⁰H⁷-CH=CH-CH₃ : C, 92.86 ; H, 7.14.

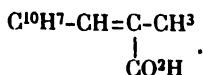
L' α -naphtylpropène donne, avec l'acide picrique en solution alcoolique, un picrate cristallisé en aiguilles rouges fusibles à 110° et répondant à la formule



Dosage de l'azote.

	Trouvé.	Théor. e.
Az.....	10.50	11.05

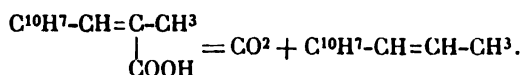
Il se forme aussi, dans cette expérience, mais en petite quantité (0^{gr},138 pour 20 gr. d'aldéhyde), un acide que l'on fait cristalliser dans le benzène et qui se présente en belles aiguilles blanches fusibles à 151°. C'est l'acide α -naphtylpropène carbonique



Analyse. — Matière, 0^{gr},1380 — CO², 0^{gr},3942 — H²O, 0^{gr},0744 soit en centièmes, trouvé : C, 77.91 ; H, 5.99 — théorie : C, 79.05 ; H, 5.71.

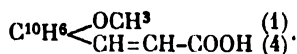
Le manque de carbone s'explique par le fait que l'on avait trop peu de matière.

Dans cette action de l'anhydride propionique et du propionate de sodium sur l'aldéhyde α -naphtoïque, c'est cet acide qui d'abord prend naissance, mais il perd facilement de l'anhydride carbonique pour se transformer en α -naphtylpropène, suivant la réaction



Aldéhyde méthyloxynaphtoïque 1.4. — On a chauffé 36 h. l'aldéhyde méthyloxynaphtoïque 1.4 avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium. Le produit neutre est constitué par de l'aldéhyde inaltérée et par un produit de polymérisation qui n'a pas été examiné. La solution sodique abandonne, lorsqu'on la rend acide par l'acide sulfurique, un acide cristallisé que l'on purifie par cristallisation dans le toluène et qui fond à 214°.

C'est l'acide méthyloxynaphtylacrylique 1.4

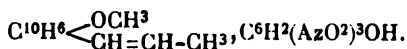


Analyse. — Matière, 0^{gr},2712 — CO², 0^{gr},7339 — H²O, 0^{gr},1360 — soit en centièmes, trouvé : C, 73.80 ; H, 5.57 — théorie : C, 73.69 ; H, 5.26.

Si l'on chauffe cette même aldéhyde pendant 18 heures avec l'anhydride propionique et le propionate de sodium, on n'obtient que des produits neutres desquels on retire, par distillation dans le vide, un produit bouillant à 170-171° sous 9 mm., répondant à la formule $\text{C}^{10}\text{H}^6 \begin{array}{l} \text{OCH}^3 \\ \text{CH=CH-CH}^3 \end{array} \begin{array}{l} (1) \\ (4) \end{array}$, possédant une odeur de girofle et qui constitue l'anéthol correspondant au naphthalène.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2635 — CO², 0^{gr},183 — H²O, 0^{gr},1747 — soit en centièmes, trouvé : C, 84.15 ; H, 7.37 — théorie : C, 84.84 ; H, 7.07.

En solution alcoolique, cet anéthol fournit, lorsqu'on le traite par l'acide picrique, un picrate cristallisé en belles aiguilles, rouge brun foncé, fusibles à 120° et répondant à la formule



Dosage de l'azote.

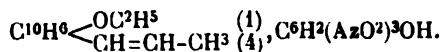
	Trouvé.	Théorie.
Az.....	9.47	9.83

Cet anéthol se combine au brome sans dégager d'acide bromhydrique et fixe ainsi Br². On obtient un composé très visqueux que l'on n'a pu faire cristalliser.

Aldéhyde éthyloxynaphtoïque 1.4. — En opérant avec cette aldéhyde comme avec la précédente, on obtient, en partant de l'aldéhyde propionique et du propionate de sodium, l'éthyloxynaphtylpropène 1.4, répondant à la formule $C^{10}H^6 \begin{smallmatrix} OC^2H^5 \\ CH=CH-CH^3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} (1) \\ (4) \end{smallmatrix}$ et qui constitue un corps liquide bouillant à 177-178° sous 9 mm.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2738 — CO², 0^{gr},8430 — H²O, 0^{gr},1914 — soit en centièmes, trouvé : C, 83.97; H, 7.77 — théorie : C, 84.90; H, 7.55.

Ce composé en solution alcoolique donne avec l'acide picrique un picrate cristallisé en belles aiguilles rouge brun, fusibles à 137-138° et répondant à la formule

*Dosage de l'azote.*

	Trouvé.	Théorie.
Az.....	9.27	9.52

Aldéhyde β-naphtoïque. — Il faut un chauffage prolongé (3 jours) de cette aldéhyde avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium pour obtenir en petite quantité un acide. Les produits neutres sont constitués par de l'aldéhyde β-naphtoïque. L'acide ainsi obtenu, après cristallisation dans l'alcool, puis dans le benzène, constitue de petits grains fusibles à 196°. C'est l'acide β-naphtylacrylique.

Analyse. — Matière, 0^{gr},2657 — CO², 0^{gr},7650 — H²O, 0^{gr},1269 — soit en centièmes, trouvé : C, 78.52; H, 5.31 — théorie, C, 78.79; H, 5.05.

Aldéhyde méthyloxynaphtoïque 2. — Cette aldéhyde, chauffée, même pendant trois jours, avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium, ne fournit ni l'acide acrylique, ni le carbure éthylnique correspondant.

D'après ce qui précède, on voit que la réaction de Perkin s'applique facilement à l'aldéhyde α -naphtoïque et aux aldéhydes éthers de naphtol 1.4. Elle est difficile à réaliser avec l'aldéhyde β -naphtoïque et ne réussit pas avec les aldéhydes éthers de naphtols 2.1.

(Laboratoire de M. Barbier, Faculté des sciences de Lyon.)

N° 173. — Sur la vératrylène-diamine; par M. Ch. MOUREU.

Ce travail fait suite à celui que j'ai publié récemment sur la vératrylamine (1).

J'ai montré que le nitrovératrol $C^6H^3 \begin{matrix} \text{OCH}^3(1) \\ \text{OCH}^3(2) \\ \text{AzO}^2(4) \end{matrix}$ d'où dérive cette base par réduction, se forme quand on fait réagir l'acide nitrique, ordinaire ou étendu, sur le vératrol $C^6H^4 \begin{matrix} \text{OCH}^3(1) \\ \text{OCH}^3(2) \end{matrix}$. Si, au contraire, on emploie l'acide concentré, on obtient toujours un dérivé dinitré $C^6H^2 \begin{matrix} \text{OCH}^3(1) \\ \text{OCH}^3(2) \\ \text{AzO}^2 \\ \text{AzO}^2 \end{matrix}$.

Quelle est la constitution de ce dinitrovératrol? Quelle serait, d'autre part, l'influence des deux fonctions éther oxyde OCH^3 sur les propriétés de la diamine correspondante?

Les recherches que j'ai effectuées pour résoudre ces questions m'ont conduit à des résultats inattendus, qui ne sont pas sans présenter quelque intérêt.

Disons tout d'abord, qu'en opérant la nitration dans des conditions déterminées et réduisant le dinitrovératrol obtenu, j'ai préparé une orthodiamine, que j'appelle vératrylène-diamine, base nouvelle, intéressante par quelques propriétés particulières.

J'ai établi de plus, que, contrairement aux prévisions, les deux substitutions nitrées dans le vératrol tendent, dans tous les cas, à se faire de façon que les deux groupes AzO^2 soient, l'un par rapport à l'autre, en position ortho.

L'action de l'acide nitrique concentré sur le vératrol est extrêmement vive et accompagnée d'un fort dégagement de chaleur. Comme le mélange peut s'échauffer plus ou moins, suivant les

(1) *Comptes rendus*, 24 février 1899.

conditions de l'expérience, j'ai tenu, en premier lieu, à opérer à une température sensiblement constante entre 0 et 5°, en refroidissant énergiquement l'acide mis en œuvre. La proportion du vératrol était de 1 p. pour 4 p. d'acide azotique fumant ($D = 1,48$), le dérivé dinitré (1) est immédiatement précipité par l'eau, lavé, essoré et cristallisé dans l'alcool à 95°, d'où il se dépose en fines aiguilles jaunes citron, fusibles à 129-130° (Az 0/0 12.6 et 12.4; calc. 12.3).

Le dinitrovératrol ainsi obtenu est facilement réduit par l'étain et HCl. Il faut éviter toute élévation notable de la température, qui colore les liqueurs en rouge, diminue les rendements et rend les purifications difficiles. Le composé chlorostannique de la base, très soluble dans l'eau, ne se dépose pas par refroidissement, même si l'on ajoute à la solution un grand excès d'acide chlorhydrique concentré. Chose curieuse, il se sépare immédiatement lorsqu'on agite la liqueur avec de l'éther, et ce phénomène, remarquable par sa netteté, s'accompagne d'un dégagement de chaleur très sensible, capable de provoquer l'ébullition de l'éther. On décompose la combinaison avec précaution par la soude étendue et on extrait la base au chloroforme. La solution chloroformique concentrée par distillation étant refroidie à 0°, la base cristallise presque aussitôt en petits prismes incolores ou peu colorés (2). C 0/0 57.6 et 58.00; calc. 57,1 — H 0/0, 7.07 et 7.04; calc. 7.04 — Az 0/0, 16.6; 16.5; 16.8; calc. 16.6.

La vératrylène-diamine fond à 131-132°. Elle est très soluble dans l'eau, à peine soluble dans l'éther; le coefficient de partage de la base entre les deux liquides est tellement faible, qu'on ne peut songer à employer l'éther pour l'extraire de ses solutions aqueuses. Elle est également très soluble dans l'alcool, le chloroforme, moins soluble dans le benzène et le toluène. Toutes ses solutions, d'abord peu colorées, se foncent de plus en plus à l'air et deviennent finalement presque noires. La base elle-même, à peu près incolore quand elle vient d'être préparée, devient à l'air d'un violet foncé en quelques heures.

Quand on traite sa solution chloroformique étendue par quelques gouttes de solution de nitrite de soude, il y a coloration jaune de

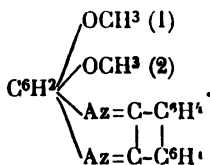
(1) Le dinitrovératrol a déjà été décrit par plusieurs auteurs, avec des points de fusion différents : Tiemann et Rossin (*Mon. f. Ch.*, t. 12, p. 491); Heinisch (*Mon. f. Ch.*, t. 15, p. 233); Marck.

(2) M. Heinisch (*loc. cit.*), en réduisant le dinitrovératrol fondant à 128°, 2, a obtenu le chlorhydrate d'une diamine. Il n'en décrit aucune propriété, et n'en établit pas la constitution.

la liqueur. Cette réaction, qui est propre aux métadiamines, m'a longtemps induit en erreur sur la véritable constitution de la vératrylène-diamine, qui est, ainsi que je le prouverai plus loin surabondamment, celle d'une diamine ortho. La coloration jaune observée doit tenir à la présence, dans le produit qui pourtant semble pur (voir plus loin), de quelque trace de diamine méta, à moins que le cas actuel ne constitue une exception à la règle généralement admise pour reconnaître une métadiamine. Quoi qu'il en soit, je crois utile de faire remarquer, à ce propos, combien il importe de se méfier *a priori* des réactions purement colorées, en général trop sensibles pour qu'on puisse éliminer toute hypothèse de la présence de quelque impureté. Au point de vue de la constitution des corps, il faut les considérer simplement comme des réactions d'indication et de probabilité. Seules les réactions conduisant à des dérivés nouveaux qu'on isole et qu'on analyse, doivent entrer en ligne de compte et être prises en sérieuse considération.

Les expériences qui suivent établissent nettement que la vératrylène-diamine est une diamine ortho.

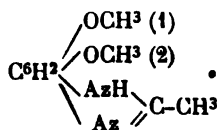
1^{re} Action de la phénanthrène-quinone. Vératryl-phénanthrazine



Si l'on mélange une solution acétique bouillante de phénanthrène-quinone avec une solution alcoolique chaude de vératrylène-diamine, il se produit immédiatement un abondant précipité jaune cristallin de phénanthrazine. 0^{gr},84 de base pure (1 mol.) fournit ainsi, avec 1^{gr},04 de phénanthrène-quinone (1 mol.) un précipité qui, après lavage et dessiccation, pèse 1^{gr},51, soit 89 0/0 du poids théorique. En tenant compte des pertes forcées au cours de la manipulation et des portions restées en solution, on peut admettre que le rendement est quantitatif.

Cristallisée dans le toluène, la vératrylphénanthrazine se présente sous la forme de longues et fines aiguilles jaunes, très légères, dont l'ensemble offre un aspect cotonneux, fondant nettement à 255°. (C 0/0, 78.6 et 78.6; calc. 77.6 — H 0/0, 5.21 et 5.25; calc. 4.70 — Az 0/0, 8.4 et 8.4; calc. 8.2).

Elle donne, avec l'acide sulfurique, une coloration violette.

2° Action de l'acide acétique. *Ethénylvératrylène-amidine.*

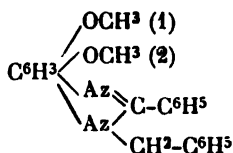
L'acide acétique fournit, avec la vératrylène-diamine, non pas un dérivé acétylé, mais une amidine, réaction propre aux diamines ortho.

On chauffe la base avec un excès d'acide acétique cristallisable pendant quelques heures à reflux. On distille au bain d'huile la plus grande partie de l'acide en excès. Le résidu est repris par l'eau et, la solution, alcalinisée par le carbonate de soude, est épuisée à l'éther, qui dissout l'amidine.

L'éthénylvératrylène-amidine est une base très soluble dans l'eau et peu soluble dans l'éther. Sa solution aqueuse précipite immédiatement par le chlorure de platine et l'acide picrique; les précipités obtenus sont cristallisés.

Le produit brut, après une simple cristallisation dans le toluène, répond, d'après l'analyse centésimale, à la formule ci-dessus. (C 0/0, 63.08 et 63.12; calc. 62,5 — H 0/0 6,87 et 6,93; cal. 6.25 — Az 0/0, 15.6 et 15,4; cal. 14.7).

Le point de fusion, qui est peu net, est voisin de 170°. (On s'est servi, dans cette expérience, de la vératrylène-diamine formée par le résidu de l'évaporation de la liqueur mère chloroformique.)

3° Action de la benzaldéhyde. *Vératrylbenzaldéhydine.*

Lorsqu'on traite le chlorhydrate de vératrylène-diamine (1 mol.) dissous dans une petite quantité d'eau par l'aldéhyde benzylique (2 mol.) et qu'on agite le mélange, on observe aussitôt un dégagement de chaleur très sensible: en même temps, il y a production d'un précipité cristallisé constitué par le chlorhydrate de la nouvelle base. Après quelques heures de contact, on sépare le précipité. On le purifie par dissolution dans l'eau bouillante, suivie d'addition d'HCl concentré, qui précipite le sel après refroidissement de la liqueur. La base est mise en liberté par la soude étendue.

Le produit est très soluble dans l'eau, soluble dans les autres solvants. Après deux cristallisations dans l'alcool à 35/100°, la base se présente sous la forme de fines aiguilles blanches, brillantes, fusibles à 134-135° (Az 0/0, 8.3 ; calc. 8.1).

Les trois réactions qui précèdent sont caractéristiques pour les orthodiamines. Ce résultat ne fixe la position d'une façon précise que de l'un des deux groupements fonctionnels AzH^2 de la diamine, lequel se trouve forcément en (4), le deuxième pouvant être en (3) ou en (5). Par raison de symétrie, il paraît probable que le second groupe AzH^2 occupe la position (5), correspondant ainsi à l'acide

dit métahémipique C^6H_3 $\begin{cases} \text{OCH}^3 & (1) \\ \text{OCH}^3 & (2) \\ \text{CO}^2\text{H} & (4) \\ \text{CO}^2\text{H} & (5) \end{cases}$ qui se produit dans l'oxydation

de la papavérine.

Quoi qu'il en soit, ce qui précède prouve, d'une façon indiscutable, qu'en nitrant le vératrol à 0°, on obtient un dérivé orthodinitré. J'ai reconnu par la suite que, dans quelques conditions qu'on opère, c'est toujours en position ortho que tendent à se placer les deux groupements nitrés. Il en est ainsi, notamment quand on nitre le vératrol à 20° ; ou même lorsqu'on fait l'opération sans refroidir le mélange, ce qui peut élever considérablement la température ; ou encore quand on traite par l'acide nitrique fumant le mononitrovératrol. Dans tous les cas, le poids de phénanthrazine obtenu en faisant réagir la phénanthrènequinone sur la base correspondante, telle qu'elle se trouve après une seule cristallisation dans le chloroforme, a été voisin des 90/100° du poids théorique, mode de dosage grossier, il est vrai, et qui ne présume rien sur la formation en plus ou moins grande abondance de l'un ou de l'autre des deux dérivés orthodinitrés possibles, mais qui n'en démontre pas moins la non-formation, au moins en proportion notable, du dérivé méta, et indique ainsi clairement le sens principal de la réaction.

Il y a un intérêt théorique à rapprocher le cas du dinitrovératrol de quelques cas analogues déjà connus.

MM. Grimaux et Lefebvre (1) ont montré que, dans le dinitro-

gaïacol C^6H_3 $\begin{cases} \text{OCH}^3 & (1) \\ \text{OH} & (2) \\ \text{AzO}^2 & \\ \text{AzO}^2 & \end{cases}$, les deux groupes AzO^2 étaient, non en

position ortho, mais en position méta, l'un par rapport à l'autre.

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 6, p. 418.

Le contraste est encore plus surprenant dans l'exemple suivant. MM. Nietzki et Moll (1), en étudiant l'action de l'acide nitrique sur l'éther diacétique de la pyrocatechine, qui diffère simplement du vératrol en ce que celui-ci est l'éther diméthylque correspondant, ont prouvé que le produit obtenu n'était pas un dérivé ortho.

Les faits qui précèdent montrent une fois de plus, combien peu le mode d'action réciproque des diverses parties d'une même molécule nous est connu. Ils ne peuvent qu'engager à être prudent quand on veut généraliser en chimie.

N° 174. — Sur les produits de condensation de la saccharine avec les phénols; par M. P. SISLEY.

Dans un intéressant mémoire, paru dernièrement dans le *Bulletin* (2), MM. P. Monnet et J. Kœtschet ont étudié une série de matières colorantes obtenues en condensant la saccharine avec les phénols.

Des produits analogues sinon identiques ont été préparés par nous et la description sommaire en est donnée dans *la Chimie des matières colorantes artificielles* (3), ouvrage que nous avons publié en collaboration, M. A. Seyewetz et moi.

MM. Monnet et Kœtschet n'ont sans doute pas eu connaissance de ce fait, car dans l'article visé, ils disent que « jamais avant eux (4) la saccharine n'avait été l'objet de recherches tendant à en faire dériver des matières colorantes, analogues aux phtaléines et aux produits obtenus par Remsen et ses élèves, par condensation de l'acide o.-sulfobenzoïque avec la résorcine et ses homologues. »

Or, dans *la Chimie des matières colorantes artificielles*, après avoir décrit la réaction de Remsen, c'est-à-dire la condensation de l'anhydride orthosulfobenzoïque avec la résorcine, nous ajoutons :

« On obtient le même composé en traitant la *saccharine* (ortho-sulfamide benzoïque) par la résorcine et l'acide sulfurique à 180°. Le corps obtenu est une matière colorante analogue à la fluorescéine et présentant, en solution alcaline, une magnifique fluorescence verte, elle donne un dérivé tétrabromé teignant la soie comme l'éosine. Cette réaction a été appliquée par Börnstein à la

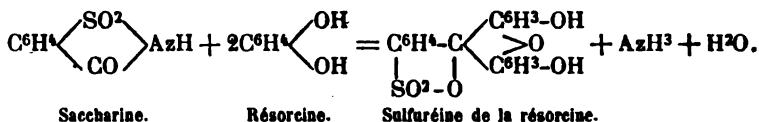
(1) *D. ch. G.*, t. 26, p. 2183.

(2) T. 17, 3^e série, p. 690; 1897.

(3) A. SEYEWETZ et P. SISLEY, *la Chimie des matières colorantes artificielles*, 1896, p. 454. Paris, Masson et C^{ie}, éditeurs.

(4) Dépôts à la chambre des prud'hommes de Lyon du 12 août 1899 et du 16 avril 1896.

recherche de la saccharine dans les aliments, elle est d'une grande sensibilité. »

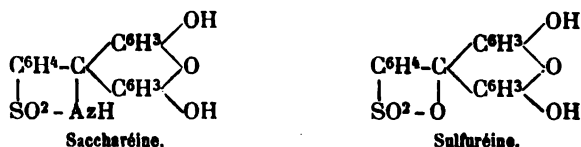


Comme on le voit, les corps ci-dessus décrits sont, non seulement analogues, mais absolument identiques aux corps obtenus par Remsen.

Au cours de recherches sur la saccharine effectuées en septembre 1888 dans le laboratoire de MM. Renard, Villet et C^{ie}, teinturiers à Lyon, j'avais eu l'occasion d'étudier de près la réaction indiquée par Börnstein (1) et de déterminer la constitution de la couleur obtenue avec la résorcine et de son dérivé bromé. Le peu d'intérêt technique de ces couleurs ne m'avait pas engagé à poursuivre plus avant cette étude qui n'est mentionnée sommairement que dans *la Chimie des matières colorantes artificielles*. Ceci explique aisément que cette citation ait échappée à MM. Monnet et Koetschet.

Les couleurs obtenues par ces savants diffèrent par leur constitution des produits que j'ai obtenus, ainsi que les modes de condensation employés, chlorure d'aluminium, d'une part, et acide sulfurique de l'autre.

Tandis que les corps qu'ils appellent *saccharéines*, renferment de l'azote, ceux que j'ai préparés en sont exempts et sont identiques aux *sulfurées* de Remsen



Sous l'influence des acides minéraux concentrés, les saccharéines se transforment en sulfurées avec perte d'ammoniaque.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. *Préparation de la sulfurée de la résorcine.* — Comme nous l'avons vu, la formation de ce corps a été utilisée par Börnstein comme réaction analytique de la saccharine.

18 gr. de saccharine pure et 22 gr. de résorcine sont chauffés

(1) *Zeit. anal. Ch.*, t. 27, p. 167.

avec 60 gr. d'acide sulfurique à 66° pendant 3 heures de 150 à 180°. Vers 115°, la cuite se prend en masse, puis se liquéfie à nouveau et devient peu à peu visqueuse en se colorant en jaune brun. Après refroidissement, on verse dans l'eau, il se forme immédiatement un dépôt cristallin jaune brun; après 48 h. on filtre et essore à la trompe; le produit lavé peut être recristallisé dans l'alcool ou l'acide acétique cristallisable. Il se présente en petits cristaux jaune brun, très peu solubles dans l'eau, avec une coloration jaune rougeâtre et un magnifique dichroïsme vert, soluble dans l'alcool, l'acide acétique, il est insoluble dans l'éther et le chloroforme, il ne renferme pas d'azote, il cristallise anhydre et peut être chauffé à 300° sans fondre ni se décomposer. Ses sels alcalins sont très solubles et possèdent un beau dichroïsme vert; ils teignent la soie à la façon de l'uranine (sel de soude de la fluorescéine), les nuances obtenues sont très fugaces à la lumière.

L'analyse de ce produit a donné les chiffres suivants, ce qui m'a permis de l'identifier avec la sulfuréine résorcine de Remsen.

Analyse. — Matière sèche, 0^{gr},4872 — CO², 1^{gr},1102 — H²O, 0^{gr},1482 — carbone, trouvé : 62.12; hydrogène, 3.38 — calculé pour C¹²H¹²SO⁶ : carbone, 61.95; hydrogène, 3.26.

Dosage du soufre. — Matière sèche, 1^{gr},000 — SO⁴Ba, 0^{gr},6189 — soit en centièmes, trouvé : soufre, 8.50 — théorie : soufre, 8.69.

II. *Tétrabromorésorcine sulfuréine.* — La sulfuréine de la résorcine, traitée par le brome en solution alcoolique, donne facilement un dérivé bromé qui cristallise de l'alcool en cristaux rouge brun à reflets mordorés. Il est peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool, soluble dans les alcalis en rouge avec fluorescence jaune. Il teint la soie en nuances analogues à celles de l'éosine; la solidité à la lumière est la même, c'est-à-dire très faible; la résistance aux acides est meilleure.

Le dosage du brome par la méthode de Carius correspond à la formule du dérivé tétrabromé.

Analyse. — Matière, 0^{gr},3250 — AgBr, 0^{gr},3532 — soit en centièmes, trouvé : brome, 46.15 — calculé pour C¹⁰H⁸Br⁴SO⁶ : brome, 46.54.

N° 175. — Sur le dosage de l'acide phosphorique; par M. Henri LASNE.

I. — J'ai communiqué, il y a plusieurs années, à la Société chimique (1), quelques expériences sur le dosage de l'acide phospho-

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1889,

rique. Toutes les observations que j'ai pu faire depuis ont confirmé ces résultats, qu'on me permettra de rappeler brièvement.

1° La précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien ne donne lieu à aucune perte, à la condition d'être opérée en présence du citrate d'ammoniaque et d'un excès suffisant de magnésie.

2° La chaux, l'oxyde de fer, l'alumine, le manganèse ne sont pas entraînés par le précipité.

3° La présence de la silice et des fluosilicates donne une surcharge.

4° Sans addition d'un excès de magnésie, la précipitation est incomplète, et la liqueur séparée précipite aussi bien par la magnésie que par l'acide phosphorique.

Tous ces résultats ont été vérifiés à nouveau ; ils démontrent qu'en partant du phosphate ammoniaco-magnésien, on reproduit ce composé sans aucune perte : à la calcination, on obtient identiquement le même poids.

Ce produit calciné a-t-il bien la composition théorique du pyrophosphate ? Rien ne le prouve, puisque la prise d'essai avait été obtenue dans les mêmes conditions que le précipité final. On verra plus loin comment quelques doutes ont pu s'élever à ce sujet, doutes mal fondés, j'ai hâte de le dire. En raison de la grande importance du dosage de l'acide phosphorique et de l'exactitude rigoureuse dont il est susceptible, l'exposé des expériences que j'ai faites peut avoir quelque utilité.

II. *Influence du temps de repos.* — On sait que la précipitation du phosphate ammoniaco-magnésien demande un certain temps, et on considérerait un repos de 12 heures au moins comme nécessaire. Quelques chimistes ayant avancé qu'on pouvait filtrer beaucoup plus tôt, j'ai rencontré, dans mes essais à ce sujet, quelques anomalies dont l'expérience suivante montre le caractère.

Sur une solution de phosphate naturel, privée de silice, on a prélevé 9 volumes égaux, de 50 cc. chacun (correspondant à 1/2 gr. de phosphate). A chacune de ces prises d'essai, on a ajouté, suivant la méthode habituelle :

25 cc. de citrate d'ammoniaque à 400 gr. d'acide citrique par litre ;

60 cc. d'ammoniaque à 22° ;

20 cc. de chlorure de magnésium ammoniacal à 20 gr. de magnésie par litre.

Les lavages ont été effectués avec 45 cc. d'eau contenant 1/3 de son volume d'ammoniaque à 22°, soit un volume total de 200 cc.

Après agitation et formation du précipité, les liqueurs ont été

abandonnées au repos pendant des temps variables, et les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

NUMÉROS.	TEMPS de repos.	POIDS du précipité.	OBSERVATIONS.
I.....	1 h.	^{gr} 0,2329	Liquueur filtrée trouble.
II.....	2	0,2339	— légèrement trouble.
III.....	4	0,2350	— claire.
IV.....	8	0,2351	— claire.
V.....	16	0,2345	— claire.
VI.....	32	0,2345	
VII.....	64	0,2343	
VIII.....	128	0,2338	Perte probable ?
IX.....	256	0,2343	

On voit que le poids du précipité (calciné) s'accroît d'abord pendant 8 heures pour décroître ensuite lentement et tendre vers une limite sensiblement atteinte en 16 heures (l'expérience VIII paraissant entachée d'erreur). Cela démontre l'action de deux phénomènes superposés qui peuvent être, par exemple :

1° La précipitation de l'acide phosphorique qui a lieu, aux premiers moments, partiellement du moins, à l'état de phosphate trimagnésique et qui se complète en 8 heures environ ;

2° La transformation beaucoup plus lente du phosphate trimagnésique, formé d'abord en phosphate ammoniaco-magnésien, laquelle n'est complète qu'en 16 heures environ.

Ces résultats ont été confirmés par un grand nombre d'expériences isolées, qui d'ailleurs ont motivé cette recherche systématique. En voici deux, par exemple :

	I.	II.
Repos de 4 à 6 heures	^{gr} 0,2176	^{gr} 0,2175
Repos de 16 à 22 heures	0,2163	0,2166

L'excédent de poids du précipité recueilli entre 4 et 6 heures, sur celui qui est resté en contact pendant 16 à 22 heures, peut donc atteindre et dépasser 1 milligramme. Cependant, ces faits étant susceptibles de diverses interprétations, différentes de celle qui a

été donnée ci-dessus, il faut surseoir à une conclusion définitive et examiner d'abord d'autres expériences donnant des différences du même ordre.

III. *Précipitation mécanique.* — On sait qu'on a préconisé depuis quelques années, et même adopté officiellement en Belgique, une méthode consistant à agiter sans relâche, pendant un quart d'heure à 20 minutes, le liquide dans lequel ont été introduits les éléments du précipité, et filtrer aussitôt. On a baptisé cette méthode du nom de *citro-mécanique*.

L'examen comparatif que j'en ai fait m'a conduit à reconnaître qu'elle donne exactement les mêmes résultats, comme poids du précipité calciné, qu'un repos de 4 à 6 heures, c'est-à-dire une surcharge de 1 milligramme environ sur les résultats obtenus en 16 à 20 heures.

Cette conclusion est la conséquence d'un très grand nombre de dosages opérés simultanément par les deux méthodes.

Y a-t-il réellement surcharge dans le cas des précipitations rapides, ou bien le repos prolongé amène-t-il une perte? Ce qui précède permet d'affirmer seulement qu'il y a une différence entre les résultats obtenus des deux façons.

IV. *Influence de la dilution.* — Deux expériences ont été faites avec 2 volumes égaux d'une même solution. Les quantités de citrate et de chlorure de magnésium employées ont été les mêmes dans les deux cas; mais, dans le second, on a doublé le volume total, par addition d'eau, en maintenant la même proportion d'ammoniaque libre. Le tableau suivant donne les conditions et les résultats de ces deux expériences :

	I.	II.
Solution de phosphate	50 ^{cc}	50 ^{cc}
Citrate d'ammoniaque	25	25
Ammoniaque à 22°	60	120
Chlorure de magnésium	20	20
Eau	•	95
Eau de lavage (1/3 ammoniaque à 22°)	40	80
Volume total	195	390
Poids du précipité calciné	0 ^{gr} , 2336	0 ^{gr} , 2353

Contrairement à ce que l'on pourrait supposer, la plus grande dilution amène une augmentation de poids du précipité recueilli.

Cette expérience systématique a été motivée par un certain nombre de résultats obtenus dans la pratique courante et qui avaient conduit aux mêmes conclusions : le fait paraît donc hors de doute.

Ici encore plusieurs explications sont possibles. Ou bien le citrate d'ammoniaque exerce une action dissolvante sur le phosphate ammoniaco-magnésien, action d'autant plus marquée que les liqueurs sont plus concentrées ; ou bien il reste dans les précipités du phosphate trimagnésique ou du phosphate de chaux en proportion d'autant plus grande que les liqueurs sont plus diluées.

V. *La surcharge provient-elle de la chaux ?* — On pouvait supposer qu'aux premiers moments de la précipitation, il y avait entraînement de chaux à l'état de phosphate, dont la transformation ultérieure ne s'opérait qu'avec lenteur. J'étais d'autant plus disposé à admettre cette hypothèse que je venais de rencontrer un composé qui ne me paraît pas encore avoir été signalé : le *phosphate ammoniaco-calcaïque*.

Ce composé s'obtient exactement dans les mêmes conditions que le phosphate ammoniaco-magnésien, en présence de l'acide citrique et en liqueur très fortement ammoniacale. Il est assez soluble dans l'eau ammoniacale et se produit plus facilement quand la température s'abaisse. Le précipité est formé de petits cristaux brillants de dimensions appréciables à l'œil nu. Sa composition, d'après l'analyse que j'en ai faite, est absolument calquée sur celle du phosphate ammoniaco-magnésien.

Malgré sa solubilité relative, il ne paraissait pas impossible, en raison de l'isomorphisme, que ce phosphate fût entraîné au début avec le phosphate ammoniaco-magnésien, puis lentement décomposé.

Il n'en est rien, et j'ai vainement cherché, dans les précipités présentant une surcharge, s'il se trouvait quelque trace de chaux : il n'y en a pas, et ce résultat n'est pas douteux, car pour produire une surcharge de 1 milligramme, il faudrait que 3 mgs. de magnésie fussent remplacés par 4 mgs. de chaux, quantité qui ne pourrait échapper à l'examen. Il faut donc écarter l'hypothèse de la présence de la chaux dans le phosphate ammoniaco-magnésien.

VI. — Dans le but de rechercher la raison de ces petites différences, j'ai conduit une série d'expériences comme il va être dit.

Trois volumes égaux d'une même liqueur, correspondant chacun à 1^{re},25 de phosphate naturel, ont été précipités avec les quantités

proportionnelles des réactifs habituels, dans les conditions suivantes :

- I. Repos de 21 heures.
- II. Repos de 3 heures 1/2.
- III. Précipitation mécanique en 20 minutes.

Après lavage complet, les trois précipités ont été redissous dans l'acide chlorhydrique, et sur chaque liqueur, portée au volume de 250 cc., deux volumes de 100 cc. ont été prélevés, correspondant à 0^{gr},50 du phosphate initial.

On a constitué ainsi 2 séries : les 3 liqueurs de la série *a* ont été précipitées avec 10 cc. de chlorure de magnésium pour y doser l'acide phosphorique, et celles de la série *b* avec 10 cc. d'une solution de phosphate d'ammoniaque à 10 0/0, pour y doser la magnésie. En même temps, 50 cc. de la liqueur primitive subissaient la précipitation directe et fournissaient 0^{gr},2507 de précipité calciné (repos 16 heures).

Voici les résultats obtenus des deux séries *a* et *b* après repos de 16 heures :

	<i>a.</i>	<i>b.</i>	<i>b — a.</i>
I.	0 ^{gr} ,2508	0 ^{gr} ,2700	0,0192
II.	0,2506	0,2728	0,0222
III.	0,2498	0,2727	0,0229

Ces résultats étaient assez inattendus. Il semble qu'on puisse considérer la série *a* comme correspondant bien au dosage de l'acide phosphorique tel qu'il est habituellement pratiqué, puisque la concordance entre le dosage direct et le résultat (*I — a*) qui lui correspond sont aussi voisins que possible ; mais II et surtout III, malgré la surcharge habituelle des précipitations rapides, contiennent moins d'acide phosphorique : cette surcharge serait donc due à un excès de magnésie, et cette conséquence serait confirmée par les chiffres de la colonne *b*, qu'on peut considérer comme proportionnels aux quantités de magnésie des précipités initiaux.

Les différences considérables entre les chiffres correspondants des colonnes *a* et *b*, qui devraient être identiques ou tout au moins très voisins, posent une importante question à résoudre.

1. Ou bien, dans les précipités initiaux et dans la série *a*, il y a

grand excès de magnésie. Il faudrait alors que dans la méthode telle qu'elle est habituellement pratiquée, il se forme du phosphate trimagnésique. Le dosage de l'acide phosphorique serait, dans ce cas, entaché d'une grosse erreur.

2. Ou bien, dans la série *b*, il y a excès d'acide phosphorique : le précipité pesé contiendrait alors du métaphosphate en mélange avec le pyrophosphate, et pour expliquer ce fait, il faudrait admettre qu'il se précipite, en même temps que le phosphate ammoniaco-magnésien normal, du phosphate magnésien biammoniacal. Le dosage de la magnésie serait alors erroné.

3. Ou bien les deux causes d'erreur coexistent.

Pour décider entre ces trois hypothèses, les expériences qui précèdent sont insuffisantes, et il est nécessaire de recourir à des essais synthétiques rigoureux.

VII. *Essais sur une quantité connue d'acide phosphorique.* —

On ne peut, sans tomber dans un cercle vicieux, se servir du phosphate ammoniaco-magnésien pour avoir une quantité connue d'acide phosphorique. J'ai eu recours au phosphate d'ammoniaque; mais si l'on peut contrôler la pureté de ce corps, en ce sens qu'il ne contient pas d'autre substance que l'acide phosphorique et l'ammoniaque, son état hygrométrique et son degré de basicité ne peuvent pas être définis avec rigueur. Pour partir d'une base absolument certaine, après avoir fait une solution contenant environ 34 gr. par litre de phosphate d'ammoniaque pur, j'ai fait absorber 10 cc. de cette solution par de la magnésie pure, fortement calcinée, et après dessiccation à 100°, j'ai calciné à nouveau (la calcination doit être prolongée 3/4 d'heure environ). La différence entre les deux pesées, faites avec toutes les précautions nécessaires pour éviter l'humidité de l'air, la poudre étant très hygrométrique, donne exactement pour 10 cc. 0,1801 d'acide phosphorique, avec des écarts de 1 dixième de milligramme en plus ou en moins. D'autres essais faits sur 20 et 30 cc. ont donné des résultats proportionnels, dans les mêmes limites d'exactitude. On peut donc compter sur le titre exact de la liqueur.

Des prises d'essai de 10 cc. ont été précipitées dans les conditions habituelles, avec addition de 40 cc. d'eau, puis des quantités indiquées de citrate d'ammoniaque et de chlorure de magnésium. La moyenne de ces essais donne un poids de pyrophosphate de 0^{gr},2823 avec des écarts ne dépassant pas 2 dixièmes de milligramme en plus ou en moins, ce qui correspond à 0^{gr},1802 d'acide phosphorique. D'où cette conclusion que la précipitation est complète et que le pyrophosphate de magnésie a bien la composition

normale, dans les conditions qui ont été antérieurement précisées, c'est-à-dire 16 h. de repos, dans un volume de 150 cc., contenant 10 gr. d'acide citrique et au moins 1/3 de son volume d'ammoniaque libre, enfin un excès de magnésie.

J'ai fait la même expérience, dans les mêmes conditions, mais en employant le chlorhydrate d'ammoniaque au lieu de citrate, ce qui semble permis, puisqu'on n'a pas ici d'autre base que la magnésie à maintenir en solution. Dans ce cas, les résultats sont faussés et l'on obtient une forte surcharge. Le poids du précipité calciné s'est élevé à 0^{gr},2976, ce qui correspondrait à 0^{gr},1903 d'acide phosphorique, en lui supposant la composition du pyrophosphate. Ce précipité contient donc une forte proportion de phosphate trimagnésique qu'un repos de 16 heures ne suffit pas à transformer en phosphate ammoniaco-magnésien. Cette remarque est importante en ce que l'on conseille souvent de précipiter l'acide phosphorique, par exemple après la séparation molybdique, par simple addition de chlorhydrate d'ammoniaque et de magnésie. Les résultats ainsi obtenus sont entachés d'erreur.

VIII. *Essais sur une quantité connue de magnésie.* — Une quantité connue de magnésie, fortement calcinée, a été dissoute dans l'acide chlorhydrique, puis précipitée, en présence de citrate d'ammoniaque, par un excès d'acide phosphorique : on a fait varier la quantité d'acide phosphorique en excès en employant des quantités croissantes d'une solution de phosphate d'ammoniaque à 100 gr. par litre (titrant 0^{gr},54 d'acide phosphorique pour 10 cc.).

Deux séries d'expériences ont été faites :

A. Sur 0^{gr},0948 de magnésie.

B. Sur 0^{gr},1034 de magnésie.

Dans chaque série, 3 précipitations ont été faites, au moyen de 5, 10 et 20 cc. de la solution de phosphate d'ammoniaque.

On a obtenu les résultats suivants :

	A.	B.
Magnésie employée	0 ^{gr} ,0948	0 ^{gr} ,1034
Pyrophosphate correspondant.....	0,2630	0,2868
Poids du précipité calciné obtenu avec :		
5 ^{cc} de phosphate d'ammoniaque.....	0,2687	0,2929
10 — — —	0,2709	0,2981
20 — — —	0,2779	0,3107

On voit que, même avec un faible excès d'acide phosphorique

(5 cc. ne laissent pas plus de 0,1 d'acide phosphorique dans la liqueur), il y a surcharge due sans nul doute à l'entraînement de l'acide phosphorique par le précipité : cet excès va d'ailleurs en croissant rapidement à mesure que la liqueur s'enrichit en acide phosphorique.

Pour confirmer ce fait, on a fait une troisième série C, dans les mêmes conditions que B ; mais, au lieu de peser les précipités, on les a dissous pour y doser l'acide phosphorique dans les conditions habituelles ; on a obtenu les résultats suivants :

		C.
		gr
Magnésie employée		0,1034
Acide phosphorique correspondant		0,1834
Acide phosphorique dosé dans le précipité obtenu avec :		
5 ^{cc} de phosphate d'ammoniaque		0,1940
10 — — —		0,1971
20 — — —		0,2064

On reconnaît que le précipité entraîne un grand excès d'acide phosphorique qui donne à la calcination du métaphosphate. Ces résultats confirment et expliquent ceux qui ont été obtenus précédemment, notamment dans le paragraphe V.

Sans que j'aie pu isoler un phosphate magnésien biammoniacal, tout se passe comme si ce composé existait et se formait d'autant plus abondamment que la réaction a lieu en présence d'un plus grand excès de phosphate d'ammoniaque.

IX. *Conclusions.* — En résumé, nous déduisons de ce qui précède les conséquences suivantes :

1° Le dosage de l'acide phosphorique à l'état de pyrophosphate, sans autre précaution que l'élimination préalable de la silice, donne des résultats qui ne sont entachés d'aucune erreur systématique.

2° Les précipitations rapides causent une surcharge due à la formation partielle du phosphate trimagnésique, lequel n'est transformé en phosphate ammoniaco-magnésien que par un contact de 16 heures avec le citrate d'ammoniaque suffisamment concentré (10 gr. d'acide citrique dans 150 cc. de liqueur). Il faut donc, pour obtenir des résultats rigoureux, laisser reposer du soir au matin.

3° Néanmoins, cette surcharge est assez faible pour ne pas faire complètement rejeter les méthodes rapides qui peuvent être avantageusement employées en industrie, à la condition qu'on se rende compte de ce qu'on fait.

4° La transformation du phosphate trimagnésique en phosphate ammoniaco-magnésien est très lente en présence du chlorhydrate d'ammoniaque seul, et on doit toujours, dans les précipitations, ajouter la dose indiquée de citrate.

5° La précipitation de la magnésie en présence d'un excès de phosphate ammoniacal donne, en même temps que du phosphate ammoniaco-magnésien, un phosphate plus pauvre en magnésie, et d'autant plus pauvre que l'excès d'acide phosphorique en présence est plus grand. Le dosage de la magnésie par cette méthode classique est donc toujours erroné. C'est un sujet sur lequel nous reviendrons.

**N° 176. — Appareil pour l'analyse industrielle des gaz ;
par M. Léo VIGNON.**

Description et montage de l'appareil. — L'appareil contenu dans une caisse en bois comprend essentiellement :

T, tubulure de remplissage et rampe de distribution ;

S, soufflet de purge ;

A, mesureur gradué entouré d'un tube M formant manchon destiné à recevoir de l'eau ;

B, laboratoire contenant une solution de soude $d = 1,25-1,30$;

C, laboratoire contenant une solution de pyrogallate de potasse (18 gr. d'acide pyrogallique, 100^{cc} dissolution de potasse $d = 1,25$) ;

D, eudiomètre ;

F, flacon de pression contenant de l'eau distillée additionnée de 10 0/0 d'acide chlorhydrique à 22° ;

G, flacon de pression contenant du mercure ;

Les solutions B et C sont recouvertes d'une couche de pétrole de 5 millimètres.

Il est important de s'assurer que l'appareil tient au moyen des flacons F et G. Les robinets doivent être garnis d'un peu de suif.

Usage et fonctionnement. — L'appareil permet de doser dans un mélange gazeux, l'acide carbonique, l'oxygène, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, les carbures d'hydrogène (qui sont comptés en méthane), l'azote, à la condition que ces gaz existent seuls dans le mélange.

Série des opérations. — Les opérations à effectuer pour l'analyse comprennent :

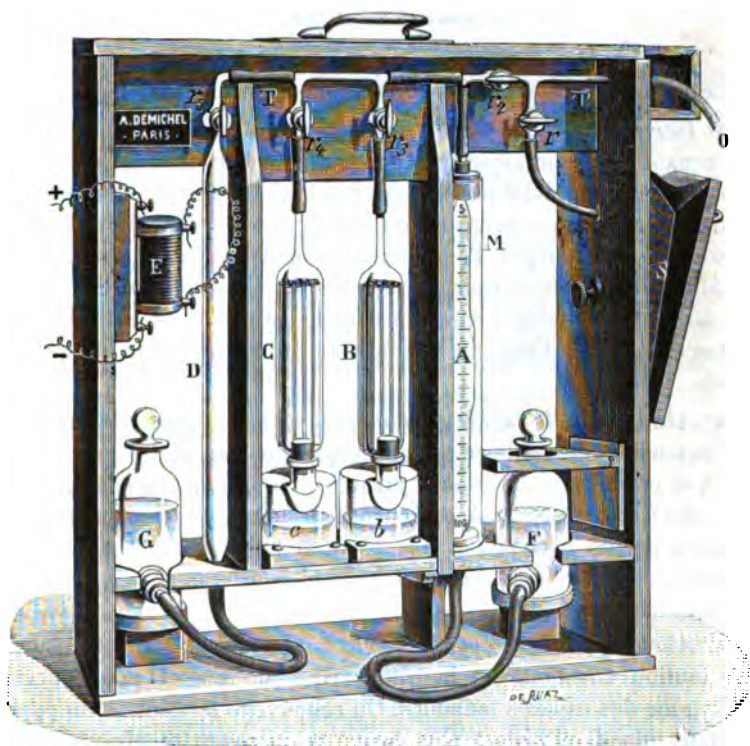
1° Mise en état ;

2° Détermination des espaces nuisibles ;

3° Introduction du gaz dans l'appareil ;

- 4° Absorption de l'acide carbonique ;
- 5° Absorption de l'oxygène ;
- 6° Introduction de l'oxygène ;
- 7° Détonation ;
- 8° Mesure de la contraction ;
- 9° Absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène ;
- 10° Calculs.

1° *Mise en état.* — Par la manœuvre de F et G et des robinets on amène les niveaux des liquides en A, B, C, D, aux traits de repère.



Il faut éviter l'entrée des liquides au-dessus des robinets. Si cet accident se produisait, il serait indispensable de procéder à un nettoyage de la rampe.

2° *Détermination des espaces nuisibles.* — Ils sont constitués par la rampe et les tubulures. Pour mesurer leur capacité il suffit d'analyser de l'air.

Ainsi, pour 100 divisions d'air dans le mesureur, on a trouvé :

	Trouvé.	Théorie.
Oxygène.....	21.3	20.8
Azote.....	78.8	71.2

on tirera :

$$\frac{21.3}{20.8} = 1.024$$

les 100 divisions du mesurage + l'espace nuisible α renferment 1.024 — 100 air, d'où $\alpha = 2^{\text{de}}, 4$.

$$\alpha = 0.5 \alpha + 1.9 \beta.$$

Oxygène. Azote.

Cette correction sera utilisée pour les calculs de l'analyse.

3° *Introduction du gaz dans l'appareil.* — Le gaz à analyser provenant soit d'un aspirateur à eau recouverte d'huile, soit d'un gazomètre, mis préalablement en pression, est mis en communication avec α , puis on ouvre r_1 , on fait fonctionner lentement 10 fois le soufflet pour purger T, on ferme ensuite r_1 , on ouvre r_2 et on introduit dans le mesureur environ 100 divisions de gaz. Si celui-ci est sec, on l'introduit lentement pour le saturer. Les lectures sont faites en mettant l'eau du flacon F et du mesureur au même niveau.

4° *Absorption de l'acide carbonique.* — On fait passer le gaz en B en ouvrant r_3 et, soulevant F après quelques secondes on ramène en A et on mesure, on répète jusqu'à diminution constante. Il est bon de faire passer de A en D avant la deuxième absorption pour balayer l'acide carbonique des espaces nuisibles. La solution de soude doit être renouvelée quand elle n'absorbe plus assez rapidement.

5° *Absorption de l'oxygène.* — On fait passer le gaz en C jusqu'à diminution constante en le transportant de A en D pour purger l'oxygène des espaces nuisibles. On renouvelle la solution de pyrogallate quand elle n'est plus brune mais rouge et absorbe trop lentement.

6° *Introduction de l'oxygène.* — Le gaz privé d'acide carbonique et d'oxygène est ramené par expulsion à un volume tel que, mêlé d'oxygène, il occupe un volume capable d'être contenu et mesuré par le mesureur.

Pour faire détoner le gaz d'éclairage, on emploie deux fois son volume d'oxygène; pour le gaz $\text{CO} + \text{Az}$ son volume d'oxygène,

pour les gaz très pauvres il faut ajouter du gaz tonnant ($H^2 + O$) (1) dans la proportion de 30 0/0 et 25 à 30 0/0 d'oxygène. L'oxygène est introduit en purgeant la conduite par le soufflet, puis par aspiration au moyen du flacon F. Il a été préalablement analysé pour connaître le volume d'azote qu'il contient; sa teneur en azote est égale à celle indiquée par le mesureur, plus le volume de l'oxygène des espaces nuisibles.

7° Détonation. — Le mélange de gaz et d'oxygène est rendu homogène en le faisant passer deux fois du mesureur à l'eudiomètre et réciproquement. Puis on le fait détoner par fractions *successives* et *détendues* de 1 à 4 volumes par l'abaissement du flacon G. Les dernières fractions mélangées de gaz inerte doivent être les plus grandes. Par exemple, pour 35 gaz d'éclairage, 70 oxygène, on prendra 20, 25, 35. Dans ces conditions la détonation s'effectue avec un bruit sourd très faible, et production d'une lueur dans l'eudiomètre. Après chaque détonation on fait passer de l'eudiomètre dans le mesureur pour mélanger les gaz et balayer les espaces nuisibles.

8° Mesure de la contraction. — La détonation produit une contraction qu'on mesure.

9° Absorption de l'acide carbonique et de l'oxygène. — De l'acide carbonique qu'on absorbe et qu'on dose : Il reste un résidu d'azote, d'oxygène et quelquefois de gaz non détoné. Il est utile de faire détoner une deuxième et quelquefois une troisième fois. La somme des contractions et de l'acide carbonique produit est notée, finalement on obtient un résidu d'azote dont le volume est noté, et l'analyse est terminée.

L'eau formée par la détonation dans l'eudiomètre est enlevée au moyen de papier buvard par le trou du robinet r_5 , le mercure affleurant au trait.

10° Calculs. — Nous avons : espaces nuisibles pleins d'air ($a, b, c, d, e, f, g, h, k$) :

$$\epsilon = a + \beta, \quad \text{oxygène} = \alpha, \quad \text{azote} = \beta.$$

Soit A le volume du gaz dans le mesureur; l'appareil contient en réalité :

$$A + \epsilon = A + \alpha + \beta.$$

L'action de la soude et du pyrogallate produisent des diminutions :

$$v_1 (CO^2), \quad v_2 (O),$$

(1) Ce gaz tonnant sera préalablement analysé au moyen de l'appareil, on déterminera sa composition en H et O. Le gaz provenant de l'électrolyse de l'eau présente presque toujours un excès de l'un ou l'autre gaz.

mais les espaces nuisibles contiennent α d'oxygène ; le gaz analysé contient donc $V_2 - \alpha$ oxygène.

Le volume de gaz dans l'appareil après cette absorption est :

$$A + \epsilon - v_1 - v_2, \quad A + \alpha + \beta - v_1 - v_2 \quad \text{ou} \quad A - (v_1 + v_2 - \alpha) + \beta.$$

Par expulsion ce volume est diminué, il nous reste :

$$B + \epsilon.$$

Mesureur.

Ce volume contient une certaine proportion d'azote des espaces nuisibles qui sera :

$$\beta \times \frac{B + \epsilon}{A - (v_1 + v_2 - \alpha) + \beta} = \gamma.$$

Nous aurons donc réellement pour le volume du gaz à faire détoner :

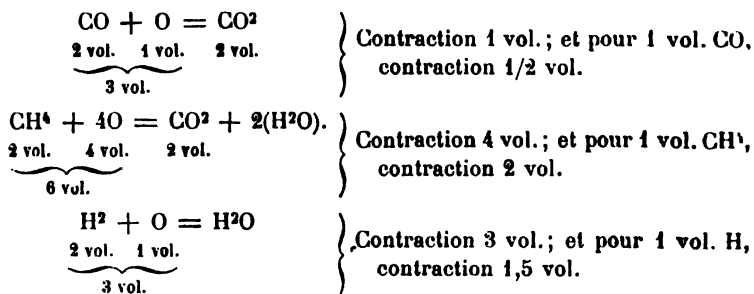
$$V_1 = B + \epsilon - \gamma,$$

on l'additionne d'un certain volume O d'oxygène dosé. Si cet oxygène a laissé un résidu N donné par le mesureur, il contient réellement $(N + \alpha)$ d'azote ; l'oxygène de l'espace nuisible étant remplacé par de l'azote.

Nous aurons donc dans le mélange $B + \epsilon + O$ un résidu d'azote étranger au gaz égal à $N + \alpha + \gamma$.

Pour le gaz détoné appelons la contraction K, l'acide carbonique n. R, le résidu d'azote sur le mesureur qui est égal à $R + \epsilon - \gamma$. Si $R + \epsilon - \gamma = N + \alpha$, le gaz ne contenait pas d'azote. Si $R + \epsilon - \gamma$ est $>$ que $N + \alpha$, la différence représente l'azote contenu dans le gaz, dans ce cas pour les calculs il faudra retrancher cet azote du volume V_1 , soit $V_1 - \text{volume azote} = V$.

Calculons les résultats donnés par la détonation : tout d'abord, d'après les équations volumétriques de combustion des gaz, on a :



En désignant dans un mélange V d'oxyde de carbone, de méthane et d'hydrogène, CO par c , CH_4 par m , H par h , nous pourrions écrire après détonation, la contraction étant K, l'acide carbonique formé n :

$$\begin{aligned} V &= c + m + h, \\ n &= c + m, \\ k &= \frac{c}{2} + 2m + \frac{3h}{2}, \end{aligned}$$

d'où on tire :

$$\begin{aligned} h &= V - n, \\ c &= \frac{n}{3} + V - \frac{2k}{3}, \\ m &= \frac{2n}{3} - V + \frac{2k}{3}, \end{aligned}$$

du volume V il est facile de passer à $A - (v_1 + v_2 - \alpha)$ et finalement au volume initial A.

Exemple d'analyse.

(2) Détermination des espaces nuisibles, on a trouvé (par 2) :

$$\epsilon = 2.4; \quad \alpha = 0.5; \quad \beta = 1.9.$$

(3) Volume initial, 100 divisions.

(4-5) Par absorption, trouvé :

$$\text{Acide carbonique} = 2; \quad \text{oxygène} = 1.5; \quad \text{résidu} = 96.5.$$

(6) 35 divisions sont conservées sur 96.5 et reçoivent 70 divisions d'oxygène.

(7) Après détonation, volume = 47.8 d'où contraction :

$$K = 105 - 47.8 = 57.2.$$

(8) Par absorption, acide carbonique = 17.8; vol. restant 30⁴.

(7) Après 2 détonations, 28⁴, 3 : $K' = 1.7$.

(8-9) Acide carbonique 0.3; oxygène 20.3; résidu 7.7.

Analyse de l'oxygène employé sur 70 divisions :

$$\text{Acide carbonique } 0; \quad \text{oxygène } 61.1; \quad \text{azote } 8.9;$$

$$\text{d'où} \quad N + \alpha = 8.9 + 0.5 = 9.4.$$

$$\text{Calculs} \quad A + \epsilon = 102.4.$$

$$A - (v_1 + v_2 - \alpha) + \beta = 100 - (2 + 1.5 - 0.5) + 1.9 = 98.9,$$

dont nous prenons pour détoner :

$$B + \epsilon = 35 + 2.4 = 37.4;$$

$$\text{d'où} \quad \gamma = \frac{1.9 \times 37.4}{98.9} = 0.71.$$

L'oxygène laisse un résidu $N + \alpha = 9.4$; le gaz laisse un résidu $R + \alpha - \gamma = 7.7 + 2.4 - 0.71 = 9.39$, il ne renferme donc pas d'azote.

En résumé nous avons :

Acide carbonique trouvé 2; oxygène, $1.5 - \alpha = 1.5 - 0.5 = 1$.

$$V_1 = V = B + \alpha - \gamma = 35 + 2.4 + 0.71 = 36.69,$$

$$n = 17.8 + 0.3 = 18.1,$$

$$k = 57.2 + 1.7 = 58.9;$$

d'où on tire :

$$c = \frac{n - 2k + 3V}{3} = 3.45 \quad (\text{oxyde de carbone}),$$

$$m = \frac{2n - 3V + 2k}{3} = 14.65 \quad (\text{méthane}),$$

$$n = V - n = 18.59 \quad (\text{hydrogène}).$$

On calcule pour $A - (v_1 + v_2 - \alpha) = 97$ puis pour A et on obtient finalement :

Acide carbonique.....	2
Oxygène.....	1
Oxyde de carbone... ..	9.12
Méthane.....	38.73
Hydrogène.....	49.15
Azote.....	0
	100.00

Les résultats analytiques obtenus peuvent être ramenés à des gaz secs, à la température de 0 et à la pression de 0^m,760 en appliquant les formules connues, ou en se servant des tables de Lange.

L'appareil décrit se prête, en somme, au dosage rapide et précis des gaz suivants, constituant à eux seuls un mélange de CO².O.CO.H.CH⁴.Az.

En disposant entre le mesureur et l'eudiomètre un troisième laboratoire d'absorption, on peut doser directement CO².O.CO.

La combustion eudiométrique permettant d'obtenir trois équations (volume total, contractions, acide carbonique formé), donne la possibilité de doser H et deux hydrocarbures en obtenant finalement un résidu d'azote.

Les gaz de chauffage (gaz de gazogènes), les gaz de combustion (gaz de fours, d'appareils de chauffage ou d'éclairage, de fumées, etc.) et les gaz d'éclairage peuvent être aisément analysés par l'appareil décrit.

N° 177. — Dosage de petites quantités d'alcool méthylique, d'aldéhyde formique, d'acide formique ; par M. NICLOUX.

J'ai indiqué l'année dernière (1) un procédé de dosage de l'alcool contenu dans des solutions n'en renfermant que de 1/500^e à 1/3000^e basé sur la réduction du bichromate de potasse par l'alcool en présence d'acide sulfurique. Cette réduction pouvant théoriquement se produire avec tous les composés à fonction réductrice ou simplement oxydable, j'ai songé à l'étendre à quelques composés dont le dosage en petites quantités peut présenter un certain intérêt, à savoir : l'alcool méthylique, l'aldéhyde formique, l'acide formique.

J'ajoute pourtant, et c'est là un inconvénient du procédé, que tous ces corps, pour être dosés exactement, doivent être seuls dans les solutions à analyser, un grand nombre de matières organiques étant susceptibles de donner la même réaction ; en revanche, si ces causes d'erreur sont éliminées, le dosage de très petites quantités est d'une exactitude que ne peut donner actuellement aucun autre procédé.

Je n'entrerai pas dans le détail du mode opératoire, il est identique à celui indiqué pour l'alcool (2). Pour chaque essai, on emploiera 5 cc. d'acide sulfurique concentré pur bouilli pour 5 cc. de solution à doser. On chauffera 1' et on attendra 5'.

Les titres des solutions de bichromate seront les suivants :

ALCOOL MÉTHYLIQUE (solution à 19 gr. de bichromate par litre). — 2 cc. de cette solution correspondent à 5 cc. d'une solution à 1 cc. d'alcool par litre. — *Degré d'approximation.* La teneur en centimètres cubes par litre entre 1 cc. et 0^{cc},5 d'alcool est exprimée à 1/20^e de cc. près ; au-dessous, à 1/50^e de cc. près.

ALDÉHYDE FORMIQUE (solution à 17 gr. de bichromate par litre). — 2 cc. de cette solution correspondent à 5 cc. d'une solution à 1 gr. par litre d'aldéhyde formique. — *Degré d'approximation.* La teneur en grammes par litre entre 1 gr. et 0^{gr},5 d'aldéhyde est exprimée à 0^{gr},05 près ; au-dessous, à 0^{gr},025 près.

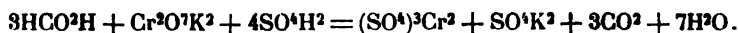
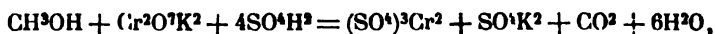
ACIDE FORMIQUE (solution à 11 gr. de bichromate par litre). — 1 cc. de cette solution correspond à 5 cc. d'une solution à 1 gr. par litre d'acide formique. — *Degré d'approximation.* La teneur

(1) *Soc. de biol.*, 25 juillet 1896, 10^e série, t. 3, p. 841; *Journ. de Ph. et de Ch.*, 1^{er} mai 1897.

(2) *Ibid.* — Voir aussi *Bulletin du Muséum d'histoire naturelle*, juin 1897.

en grammes par litre entre 2 gr. et 1 gr. d'acide est exprimée à 0^{re}, 1 près; au-dessous, à 0^{re},05 près.

Ces teneurs en bichromate vérifient à un petit excès de bichromate près les équations d'oxydation.



Remarque. — Je crois pouvoir conseiller, surtout lorsqu'on commence à pratiquer ces dosages, l'emploi d'une série de tubes témoins préparés avec des solutions titrées; on obtient ainsi exactement la valeur de la teinte vert jaunâtre choisie comme limite.

N° 178. — Sur la cryoscopie du lait (Note complémentaire);
par M. A. PONSOT.

Dans le *Moniteur* du Dr Quesneville, du mois de juin 1897, se trouvent les résultats d'Hamburger sur la cryoscopie du lait. Cet auteur a trouvé une variation de 0°,018 pour le point de congélation des laits qu'il a examinés, et une valeur moyenne de — 0°,561 pour ce point de congélation.

Ses résultats concordent bien avec ceux de M. Winter; il émet aussi les mêmes conclusions relativement à l'emploi de la cryoscopie pour la recherche du mouillage.

Il a examiné le lait obtenu au commencement du trayage et à la fin, le lait du soir et le lait du matin, le lait normal et le lait écrémé provenant de trois vaches nourries de la même manière et d'autres vaches.

Il a opéré avec l'appareil de Beckmann; il dit qu'il a déterminé le point de congélation du lait avec une erreur plus petite que 1/200° de degré. La valeur moyenne — 0°,561 qu'il donne, diffère de celle que j'ai obtenue de 0°,520 (0,512 à 0, 529).

Une grande partie de cette différence provient certainement du mode opératoire défectueux de l'auteur. En effet, il emploie un réfrigérant tel, que le lait introduit dans l'éprouvette cryoscopique y est porté en surfusion. Si on a eu soin de refroidir le lait dans de la glace avant de le mettre dans l'éprouvette cryoscopique, on n'a qu'à attendre très peu de temps avant que le liquide gèle dans l'appareil (p. 464).

Cela indique une action réfrigérante intense qui produit un affaïssissement notable du point de congélation. Dans ces conditions

aussi, le point de surfusion peut être assez grand et variable, et l'auteur donne l'abaissement du point de congélation *observé* sans indiquer de correction de surfusion.

L'erreur systématique sur la détermination du point de congélation du lait peut donc ne pas être constante.

Malgré cela, il est à remarquer la grande concordance sur la faible variation observée du point de congélation du lait, $0^{\circ},013$, avec celle donnée par M. Winter, $0^{\circ},02$ et celle que j'ai observée avec MM. Bordas et Génin, $0^{\circ},017$.

On peut se demander si, dans leurs premières expériences, MM. Bordas et Génin n'ont pas examiné des laits déjà mouillés. On est porté à admettre que les conclusions de M. Winter, relativement au point de congélation du lait, sont en grande partie fondées.

Néanmoins, je pense toujours, comme je l'ai écrit récemment, que les résultats actuels ne sont pas suffisants pour ce qui concerne la recherche du mouillage d'un lait.

Aux considérations que j'ai déjà émises, j'ajouterai : il y a lieu de déterminer non le point de congélation moyen du lait, mais le point de *congélation le plus élevé* du lait des animaux sains d'un pays, ces animaux étant dans les conditions les plus diverses. Alors on pourra affirmer que tout lait dont le point de congélation sera plus élevé que cette limite aura été certainement changé dans sa composition par une opération généralement frauduleuse. La cryoscopie *seule* ne permettra pas de dire si cette opération a été *simplement un mouillage*. Tout lait dont le point de congélation sera plus bas que la limite précédente (sans dépasser la limite opposée) ne sera pas *nécessairement un lait pur* (1).

Il est nécessaire qu'une même méthode soit suivie par les expérimentateurs, afin que leurs observations soient concordantes, aussi exactes que possible et obtenues avec facilité.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la fluidité du nickel fondu ; Jules GARNIER (*C. R.*, t. 124, p. 1447 ; 21 juin 1897). — L'auteur a constaté que des fragments de charbon de bois ayant pénétré, au moment de la coulée, dans

(1) Ces considérations ne concernent pas les laits bouillis ou concentrés.

un creuset plein de nickel fondu, les canaux du bois servant de passage à la sève étaient comblés par du nickel métallique sous la forme de fils très minces, très flexibles et très malléables. Le charbon de bois est, sous cette forme, d'une conservation très difficile; il s'émiette au moindre mouvement. On s'explique ainsi comment, à cause de sa grande fluidité, le nickel augmente la résistance des fers en remplissant, comme le ferait un gaz, les vides intermoléculaires de ces fers.

A. ANDRÉ.

Sur les sulfoantimonites de potassium; POUGET (C. R., t. 124, p. 1445; 21 juin 1897). — Pour préparer le sulfoantimonite normal SbS^3K^3 , l'auteur dissout Sb^3S^3 dans une solution concentrée de K^2S dans les proportions qui correspondent à $\text{Sb}^3\text{S}^3 + 3\text{K}^2\text{S}$. On évapore rapidement et on obtient de petits cristaux très délicescents et facilement altérables du corps SbS^3K^3 . Le métasulfoantimonite SbS^2K s'obtient en partant d'une dissolution de composition $\text{Sb}^3\text{S}^3 + 2\text{K}^2\text{S}$, c.-à-d. $\text{Sb}^3\text{S}^2\text{K}^4$. C'est ce dernier corps qui se forme par évaporation à froid dans le vide; en chauffant à l'abri de l'air, ce sel complexe donne $\text{Sb}^3\text{S}^2\text{K}^4 = \text{SbS}^2\text{K} + \text{SbS}^3\text{K}^3$. SbS^2K se dépose le premier sous forme de petits cristaux rouges à reflets noirs, octaédriques, inaltérables à l'air, insolubles dans l'eau froide, décomposables par l'eau bouillante; puis, quand la solution est suffisamment concentrée, il se dépose SbS^3K^3 .

G. ANDRÉ.

Contribution à l'histoire des iodures de phosphore; A. BÉSSON (C. R., t. 124, p. 1346; 14 juin 1897). — Pour obtenir PI^3 chimiquement pur, on fait agir HI sec sur PCI^3 , soit seul, soit dissous dans CCl^4 . Cristaux rouge foncé, fusibles à 61° , décomposables par l'eau. Sous pression réduite, ce corps se sublime au-dessous de 100° et mieux à 120° . Sa solution dans CS^2 est réduite par le mercure à froid, en donnant d'abord P^2I^4 ; un excès de mercure fournit une décomposition totale avec formation d'iodure mercureux vert et d'iodure double de phosphore et de mercure. P^2I^4 fond à 110° avec une faible décomposition; à 120° et sous pression réduite, il donne un sublimé de PI^3 et il reste, au fond du matras, du phosphore amorphe. A froid et mieux encore au bain-marie, P^2I^4 fournit, au contact de chlorure mercureux, du phosphore amorphe. La transformation du phosphore blanc, fondu ou dissous dans CS^2 , en phosphore rouge sous l'action d'une petite quantité d'iode, a été déjà signalée par Covenwinlier et Brodie. L'auteur, pour étudier de plus près cette transformation, procède ainsi: le phosphore blanc, fondu préalablement sous une couche

de CCl^4 , est additionné de CCl^4 saturé d'iode à froid. La coloration de l'iode disparaît et le phosphore excédant se recouvre peu à peu d'une couche superficielle de P rouge. Le liquide qui le baigne, d'abord limpide, laisse déposer, lentement à froid et à l'obscurité, rapidement à chaud et à la lumière, du biiodure de phosphore cristallisé et un précipité amorphe rouge ayant les mêmes propriétés que le produit de la transformation du phosphore solide : la solution doit donc renfermer à la fois du phosphore dissous et du phosphore combiné à l'iode. Dans cette dernière combinaison, le rapport $\frac{\text{P}}{\text{I}}$

est égal à $\frac{23.6}{127}$, soit P^3I^4 . Cette solution semble, par conséquent,

contenir une combinaison instable P^3I^4 , pivot de la transformation apparente du P blanc en P rouge par action de *présence* de l'iode. Cette combinaison, que la lumière et la chaleur détruisent en donnant $\text{P}^3\text{I}^4 = \text{P}^2\text{I}^4 + \text{P}$ rouge, se reproduit en vertu de l'équation $\text{P}^2\text{I}^4 + \text{P blanc} = \text{P}^3\text{I}^4$.

G. ANDRÉ.

Combinaisons des iodure et bromure telluriques avec les hydracides correspondants; R. METZNER (*C. R.*, t. 124, p. 1448; 21 juin 1897). — *Iodhydrate d'iodure tellurique*. On traite 20 gr. d'ac. tellureux par une solution saturée à froid de HI. On sature ensuite par un courant de HI; la liqueur s'échauffe et fournit de beaux cristaux noirs à reflets d'iode, en aig. quadratiques; on refroidit afin que ces cristaux augmentent. Ceux-ci répondent à la formule $\text{TeI}^4 \cdot \text{HI} \cdot 8\text{H}^2\text{O}$; ils sont déliquescents. Berzélius avait signalé une semblable combinaison. Ces cristaux fondent à 55° ; si on chauffe davantage, il se dégage H^2O , puis HI, et il reste TeI^4 . — *Bromhydrate*. Se prépare comme le précédent. Cristaux rouge orange, déliquescents, répondant à la formule $\text{TeBr}^4 \cdot \text{HBr} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$.

G. ANDRÉ.

Action du nickel sur l'éthylène. Synthèse de l'éthane; Paul SABATIER et J. B. SENDERENS (*C. R.*, t. 124, p. 1350; 14 juin 1897). — On dispose NiO en couche mince sur une longueur de 30 cent. dans un tube de 15 millim. de diamètre et on le réduit par l'hydrogène au-dessous de 300° ; on remplace ensuite H par C^2H^4 sec (60 cc. par minute). L'action commence au-dessus de 300° ; nette à 320° , elle va de plus en plus vite à mesure que la temp. s'élève. Les gaz qui prennent naissance consistent en C^2H^6 , CH^4 , H. L'hydrogène se produit en faible quantité aux températures les plus basses, plus abondamment au-dessus de 390° . La proportion

d'éthane diminue rapidement quand la temp. croît. En dirigeant un mélange de volumes égaux de C^2H^4 et de H sur du nickel récemment réduit et chauffé entre 30 et 45°, on constate une élévation notable de temp. due à la formation de l'éthane. Pour obtenir facilement ce gaz, on chauffe le nickel au-dessous de 150° et on fait passer un mélange de H avec excès de C^2H^4 . Le nickel demeure inaltéré et le gaz C^2H^6 produit est pur. Le cuivre, le fer, le cobalt réduits ne donnent pas lieu à un semblable phénomène.

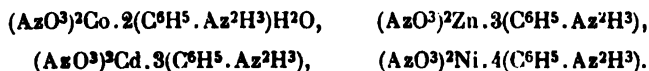
G. ANDRÉ.

Action de l'acétylène sur l'azotate d'argent; R. CHAVAS-TELON (*C. R.*, t. 124, p. 1364; 14 juin 1897). — C^2H^2 gazeux traversant un volume d'une solution aqueuse de nitrate d'argent de titre connu rend celle-ci acide et il se forme un pp. blanc; l'acidité croît très vite tant qu'il y a du nitrate libre, très lentement ensuite. S'il y a du nitrate d'argent en excès, le poids d'acide nitrique libre est toujours supérieur à celui qui correspondrait à $AgAzO^3$ disparu: il faut admettre qu'une partie du sel est fixée sans altération par le composé argentique. Sur 3 mol. d'azotate d'argent, on trouve que 1 mol. entre dans la constitution du composé formé avec les deux autres. En opérant dans l'eudiomètre à absorption de M. Raoult avec un volume déterminé d'acétylène et un poids connu d'une solution aqueuse et titrée de $AgAzO^3$, on trouve, comme plus haut, que sur 3 mol. $AgAzO^3$, 1 mol. entre dans la constitution du composé formé avec les deux autres. La formule du composé est $C^2Ag^2.AgAzO^3$ ($M=410$, trouvé = 408). Une solution alcoolique de nitrate argentique donne le même résultat. L'action prolongée de l'acétylène ou celle de l'ammoniaque à chaud sur le composé précédent élimine $AgAzO^3$ et il reste Ag^2C^2 . G. ANDRÉ.

Sur l'acide isolauronolique; G. BLANC (*C. R.*, t. 124, p. 1361; 14 juin 1897). — L'acide isolauronolique se dissout dans SO^2H^2 concentré avec dégagement de chaleur; l'eau reprécipite cet acide. Si on chauffe au B.-M. pendant 1/2 heure, on obtient une masse entièrement soluble dans l'eau. Le corps ainsi préparé fond à 165°; il se dissout dans l'eau, l'alcool, l'éther; sa formule est $C^8H^{13} \begin{smallmatrix} CO^2H \\ SO^2H \end{smallmatrix} .H^2O$. Il perd H^2O à 110°. Ce sont là les caractères de l'acide *sulfo*camphorique. Kœnigs et Hœrlin ont obtenu l'acide isolauronolique par l'action de la vapeur d'eau sur l'acide sulfo-camphorique. — Le chlorure d'isolauronolyle, chauffé avec du malonate d'éthyle sode, fournit un liquide bouillant à 185-190°

($H=17^{\text{mm}}$), insoluble dans l'eau. Sa formule $\text{C}^6\text{H}^{13}.\text{CO}.\text{CH}^3.\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5$ indique qu'il peut fonctionner comme acide par le groupe CH^3 , mais il est très instable. — Le *cyanure d'isolauronolyle* $\text{C}^6\text{H}^{13}.\text{CO}.\text{CAz}$, préparé en tubes scellés par l'action du cyanure d'argent sur le chlorure d'isolauronolyle, est un liquide insoluble dans l'eau, bouillant à 120° ($H=23^{\text{mm}}$), que la potasse décompose en donnant du cyanure et de l'isolauronolate de potassium et non pas l'acide $\text{C}^6\text{H}^{13}.\text{CO}.\text{CO}^2\text{H}$. — Le *nitrile isolauronolique* $\text{C}^6\text{H}^{13}.\text{CAz}$ se produit surtout dans l'action du gaz ammoniac sur la solution étherée du chlorure d'acide; il s'obtient aussi en déshydratant l'amide par $\text{CH}^3.\text{COCl}$ ou par PCl^5 . Bout à 205° ($H=760^{\text{mm}}$). G. ANDRÉ.

Sur quelques combinaisons de la phénylhydrazine et d'azotates métalliques; J. MOITESSIER (*C. R.*, t. 125, p. 183; 19.7.97). — Les azotates de la série magnésienne s'unissent directement à la phénylhydrazine comme les sels halogénés correspondants; ils fournissent des combinaisons cristallisées. L'auteur décrit les composés suivants :



G. ANDRÉ.

Action des albumoses et des peptones en injections intravasculaires; E. FIQUET (*C. R.*, t. 124, p. 1171; 14 juin 1897). — L'auteur montre que la prétendue toxicité des peptones et albumoses introduites directement dans la circulation est due à la présence d'albumotoxines et de ptomaines dans les peptones et albumoses insuffisamment purifiées. Les peptones pures ont été obtenues par le procédé de Gautier, les albumoses par l'action du suc pancréatique sur la viande. Celles-ci ont été soigneusement purifiées (mélange de protoalbumose et de deutéroalbumose de Kühne). — L'injection intravasculaire, chez le lapin, d'albumoses ainsi purifiées permet de constater que le sang de l'animal se coagule dans le même temps que le sang d'un témoin; $2^{\text{sr}},7$ d'albumose par kilogramme d'animal n'entravent pas la coagulation. Aucun de ces sujets n'a présenté de troubles sérieux, même immédiatement après l'expérience. L'injection de peptones conduit au même résultat.

G. ANDRÉ.

Du rôle du manganèse dans certaines oxydations; Ach. LIVACHE (*C. R.*, t. 124, p. 1520; 28 juin 1897). — A propos des

communications faites à l'Académie par MM. Villiers et G. Bertrand, l'auteur rappelle qu'il a montré, en 1883, que si on considère certaines substances susceptibles de s'oxyder facilement, telles que les huiles siccatives, l'introduction du manganèse produit cette oxydation dans un temps beaucoup plus court que si l'on introduit d'autres métaux; il semble que l'oxyde de manganèse serve d'intermédiaire en s'oxydant facilement au contact de l'oxygène de l'air et en cédant ensuite cet oxygène à l'huile. Ceci est conforme à l'interprétation donnée par M. Berthelot des actions dites *de présence*.

G. ANDRÉ.

Développement de principes aromatiques par fermentation alcoolique en présence de certaines feuilles; Georges JACQUEMIN (*C. R.*, t. 125, p. 114; 12.7.97). — L'auteur émet l'idée que les principes élaborés par certaines feuilles et dont aucun moyen physique ne peut révéler la nature ou faire pressentir le rôle physiologique, sont de nature glucosidique. De tels principes, arrivant dans le fruit à un certain moment, se dédoubleraient, sous l'influence d'une diastase, en sucre et en un principe aromatique caractérisant la saveur du fruit. Ainsi, si on immerge dans un liquide à 10 ou 15 0/0 de sucre des feuilles de poirier ou de pommier et qu'on ajoute une levure, on sent, dès que la fermentation est en marche, une odeur de pommes ou de poires; le liquide, une fois la fermentation terminée, soumis à la dégustation, manifeste les caractères d'une boisson de bonne saveur rappelant la pomme ou la poire. Il semble donc qu'il y ait dédoublement, sous l'influence de la levure, d'un glucoside. Les feuilles de vigne donnent, dans les conditions ci-dessus, un liquide à odeur vineuse très marquée; la distillation fournit une eau-de-vie de fin bouquet. Le développement du principe aromatique par fermentation des feuilles est d'autant plus intense que l'on s'approche davantage de l'époque où le fruit pourra user de cette réserve en vue de sa fermentation. Certains de ces principes sont très volatils.

G. ANDRÉ.

Sur une nouvelle enzyme hydrolytique, « la caroubinase »; J. EFFRONT (*C. R.*, t. 125, p. 116; 12.7.97). — L'auteur a antérieurement décrit un hydrate de carbone, la *caroubine*, extrait de la graine du *Ceratonia siliqua*, lequel est facilement hydraté par les acides étendus et par une diastase spéciale, la *caroubinase*. Cette enzyme se forme pendant la germination de la graine du caroubier. Pour suivre la transformation de la caroubine et la sécrétion de la diastase, on fait germer l'embryon isolé du grain en présence d'une

enveloppe de caroubine gonflée ; à l'abri de la lumière, la quantité d'hydrate de carbone absorbé est peu considérable ; il n'en est plus de même dès qu'apparaît la chlorophylle dans la plantule : parallèlement à l'absorption de caroubine, on constate l'apparition de l'enzyme hydrolytique. Celle-ci a une action déjà énergique à 40° ; son action augmente jusqu'à 50° ; à 80° elle est détruite. La caroubinase est à la fois un agent liquéfiant et saccharifiant ; l'analyse de la gelée de caroubine, soumise à l'action de l'enzyme, montre qu'au moment de la liquéfaction, le liquide ne contient que des traces de sucre réducteur ; la substance réductrice augmente au fur et à mesure que l'influence de l'enzyme se prolonge. La caroubine, liquéfiée par l'enzyme, se précipite facilement par l'alcool, le ppté n'a plus alors les propriétés de la caroubine : il est fortement dextrogyre et soluble dans l'eau. Traité par les acides minéraux faibles, le ppté est transformé en un sucre particulier, la *caroubinase*.

G. ANDRÉ.

Sur les aloïnes ; E. LÉGER (*C. R.*, t. 125, p. 185 ; 19.7.97). —

Les aloïnes qu'ont décrites les différents auteurs se partagent en deux groupes : dans le premier figurent la barbaloine, la socaloïne, la zanaloïne, la curaçaloïne ; dans le second, la nataloine. Cette dernière diffère de celles du premier groupe par sa presque insolubilité dans l'eau et sa très faible solubilité dans l'alcool. L'identité des aloïnes du 1^{er} groupe ne paraît pas douteuse. M. Léger s'occupe spécialement de la barbaloine. Celle-ci semble dériver du méthylantracène. L'auteur l'extrait, en partant de l'aloès des Barbades, au moyen de l'acétone. Le produit insoluble dans ce dernier solvant est dissous dans l'alcool méthylique. Le liquide acétonique renferme les résines et une autre partie de l'aloïne. Les cristaux provenant de ces deux sources sont réunis et purifiés par cristallisation dans l'alcool méthylique. Séchée dans le vide, cette matière répond à la formule $C^{16}H^{16}O^7$; l'eau de cristallisation répond toujours à 1 mol. H^2O . Dans l'eau, la barbaloine cristallise avec $3H^2O$. Au sein de l'alcool méthylique, si la solution n'est pas trop concentrée, il se dépose des aiguilles transparentes au milieu d'un liquide rouge. Les eaux-mères, concentrées, donnent des lamelles courtes, jaunes, opaques, renfermant toujours, après purification, 10 à 15 0/0 H^2O . Il y a donc, dans le même aloès, deux aloïnes isomériques, l'une cristallisant avec H^2O , l'autre avec $3H^2O$.

G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

**La chimie des matières colorantes artificielles ;
par MM. A. SEYEWETZ et P. SISLEY.**

Il y a quelques mois, nous faisons un compte rendu avant la lettre de la *Chimie des matières colorantes artificielles*, de MM. A. Seyewetz et P. Sisley. Le premier fascicule seul de ce livre venait de paraître. Nous annonçons et discutons le programme des auteurs en les félicitant de leur entreprise.

L'ouvrage est aujourd'hui terminé. On peut porter sur lui un jugement plus exact. Nous l'exprimerons tout d'un mot en disant qu'il constitue pour l'étudiant un véritable manuel très méthodique qui lui donnera rapidement les clartés de cette chimie très vaste et très complexe des colorants artificiels.

Pour le professeur qui enseigne cette chimie spéciale, il trouvera là un véritable plan de cours, un programme analytique complet et suffisamment détaillé qui abrégera ses recherches préparatoires.

Bien entendu, le chimiste coloriste qui désire des détails techniques complets trouvera ce livre insuffisant. Les auteurs n'ont pas eu l'intention de faire un livre industriel, détaillé et fouillé, bien qu'ils aient écrit 800 pages in-8°. Ils ont fait une plaquette claire et saisissante groupant les corps colorants avec les points fondamentaux de leur histoire.

Le seul petit reproche que nous ferons aux auteurs, c'est d'avoir trop recherché parfois la brièveté et la concision et de ne pas être ainsi suffisamment explicatifs. Ainsi, à propos des groupes *chromophores* et *auxochromes*, pourquoi ne pas énumérer et citer ces divers groupements ? Leur définition, d'ailleurs exposée très clairement, aurait gagné en précision. Ce sont de petits *addenda* à faire dans une prochaine édition.

A cette occasion, il sera nécessaire de revoir également attentivement les formules pour supprimer les 12 pages d'*errata* qui terminent l'ouvrage. Le lecteur ne peut se transporter constamment, sans un effort pénible, du texte aux *errata* pour se rassurer sur l'exactitude des formules. Je parle surtout pour les élèves qui ne sont pas suffisamment familiarisés avec la chimie pour rectifier eux-mêmes les plus simples lapsus.

Mais nous passons condamnation sur ces petits côtés défectueux, qui ne diminuent en rien la valeur réelle de cette publication.

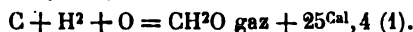
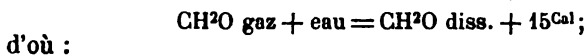
P. CAZENEUVE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 179. — **Thermochimie. L'aldéhyde formique ;**
par **M. Marcel DELÉPINE.**

Dans une note publiée aux *Comptes rendus*, j'ai trouvé que :



Le présent mémoire a pour objet l'étude de la nature des solutions d'aldéhyde formique à diverses concentrations ; comme cette étude est inséparable de celle des polymères de l'aldéhyde formique et qu'elle a pour base l'action de l'aldéhyde sur la potasse, j'examinerai donc successivement :

La dilution des solutions concentrées ;

L'action de la potasse sur l'aldéhyde ;

Les polymères : trioxyméthylène et paraformaldéhyde.

Enfin, les conclusions qu'on tirera des expériences seront destinées à éclaircir les propriétés si curieuses de l'aldéhyde sous ses divers états.

Auparavant, il me semble nécessaire et juste de rappeler les travaux exécutés antérieurement, travaux extrêmement intéressants auxquels je suis heureux de pouvoir apporter une confirmation, en partant de faits expérimentaux essentiellement différents.

Kékulé a fait connaître le vrai aldéhyde formique, gaz liquéfiable à -21° , se polymérisant très facilement en donnant le corps appelé trioxyméthylène. Liquide, ce corps se polymérise lentement à -21° , rapidement au-dessus avec dégagement de chaleur et décrépitation, pour donner aussi un polymère. C'est donc un corps pratiquement indistillable.

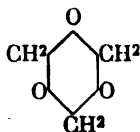
(1) *Comptes rendus*, t. 124, p. 816; 1897.

On donne aussi couramment le nom de trioxyméthylène au produit obtenu par l'addition de SO^4H^2 aux solutions concentrées de CH^2O ; il se dépose une poudre blanche insoluble qu'on peut recueillir et laver.

Ce nom de trioxyméthylène n'a été donné par Hofmann que dans le but de comparer ce polymère au trithiotriméthylène $(\text{CH}^2\text{S})^3$, lequel, gazeux ou combiné, se comporte réellement comme un trimère de l'aldéhyde sulfuré CH^2S ; mais c'est tout, car le trioxyméthylène volatilisé a une densité de vapeur correspondant à la valeur simple $\text{CH}^2\text{O} = 30$; son insolubilité dans tous les dissolvants n'a pas permis d'en prendre autrement le poids moléculaire (1).

Le nom de trioxyméthylène devrait plutôt être réservé au corps cristallisé, fusible à 61° , que Pratesi (2) a désigné sous le nom d' α -trioxyméthylène et qui, gazeux, possède le poids moléculaire $(\text{CH}^2\text{O})^3$.

Je conserverai ici le nom de trioxyméthylène, conformément à l'usage, pour désigner le produit de polymérisation soit du gaz, soit du liquide, soit enfin de déshydratation des solutions concentrées par l'acide sulfurique, bien que ce corps soit vraisemblablement un produit de plus haute condensation que celle exprimée par la formule $(\text{CH}^2\text{O})^3$. D'ailleurs, l'existence de deux trimères de l'aldéhyde formique



ne se prévoit pas par la stéréochimie, et celle du polymère de Pratesi force à admettre pour le trioxyméthylène ordinaire une condensation inconnue $(\text{CH}^2\text{O})^n$.

Les solutions ont fait l'objet de travaux intéressants de MM. B. Tollens et F. Mayer (3) et de MM. Grossmann et W. Escheweiler (4). Ces auteurs ont signalé les particularités extrêmement curieuses que l'on rencontre dans la détermination du poids moléculaire de CH^2O dissous.

La cryoscopie d'une solution diluée, de 1 à 4 0/0, donne le chiffre normal ou sensiblement normal $M=30$, si la solution diluée observée a été faite depuis un temps suffisant ; cette valeur ne

(1) *Bull.*, t. 12, p. 353, et t. 14, p. 218; 1869 et 1870.

(2) *Gazz. chim. ital.*, t. 14, p. 139.

(3) *D. ch. G.*, t. 21, p. 1566, 2026 et 3503; 1888.

(4) *Liebig's Annalen*, t. 258, p. 96; 1890.

change pas avec le temps. Mais si l'on prend une solution concentrée d'aldéhyde, qu'on la dilue ensuite pour arriver au même titre que précédemment, puis qu'on observe le plus rapidement possible l'abaissement du point de congélation, on trouve pour le poids moléculaire de l'aldéhyde ainsi dilué un chiffre presque double, qui diminue ensuite peu à peu. Il se passe évidemment là un phénomène singulier, et, pour l'expliquer, MM. Tollens et F. Mayer, qui l'observèrent les premiers, supposèrent qu'il existait :

- 1° Dans les solutions diluées, du formaldéhyde simple ;
- 2° Dans les solutions concentrées, un polymère soluble ou *paraformaldéhyde* ;
- 3° Enfin un polymère solide insoluble, l'oxyméthylène ou *métaformaldéhyde* ;

Soit trois modifications de l'aldéhyde formique.

MM. Grossmann et Escheweiler n'admettent pas l'existence de l'oxyméthylène insoluble, car ce corps, d'après eux, se dissout peu à peu dans l'eau froide ; toutefois, ils relatent une expérience où l'oxyméthylène, sublimé et conservé un jour au-dessus de l'acide sulfurique, ne s'était pas encore dissous au bout de 4 mois. Il est probable, d'après ce que nous verrons, que leur oxyméthylène, dont ils ne donnent pas la préparation, était un mélange de paraformaldéhyde et de trioxyméthylène.

MM. Tollens et Mayer avaient appelé formaldéhyde le corps que l'on obtient lorsqu'on évapore au bain-marie une solution d'aldéhyde formique, ou lorsqu'on la concentre sur l'acide sulfurique. « Le liquide, disent-ils, s'épaissit peu à peu, et des flocons mous s'en séparent qui deviennent durs et opaques ; finalement, on a l'oxyméthylène sec. » La caractéristique de ce corps est sa solubilité dans l'eau, et c'est en partant de l'hypothèse que ce polymère existe dissous dans les solutions concentrées qu'ils furent conduits aux expériences cryoscopiques citées plus haut. C'est parce que ce corps ne se résout que graduellement en molécules simples par la dilution qu'on observe les particularités signalées.

Ces auteurs n'analysèrent pas ce *paraformaldéhyde*. Lösekann est le premier auteur qui ait indiqué que le produit spontané de polymérisation des solutions concentrées ou de concentration de ces mêmes solutions n'est pas *anhydre*. Il trouva la composition $(\text{CH}_2\text{O})^6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et proposa la formule de structure suivante (hexaoxyméthylène (1) :



(1) *D. ch. G.*, t. 24, p. 196. *ReI.*

L'ensemble de ces recherches montre que la question de la nature de l'aldéhyde dissous ou polymérisé n'est pas tout à fait résolue, et c'est pourquoi j'ai cru utile de les approfondir par les méthodes calorimétriques, susceptibles de renseigner tout au moins sur les variations thermiques qui accompagnent les transformations de l'aldéhyde formique.

I. — *De la dilution des solutions concentrées.*

Il était intéressant de vérifier si des particularités thermochimiques étaient corrélatives des particularités cryoscopiques observées lors de la dilution des solutions concentrées et à quelles variations d'énergie correspond la transformation en molécules simples, des polymères qui s'y trouvent. Là encore, l'aldéhyde formique réservait des surprises.

La dilution des solutions concentrées d'aldéhyde formique présente ce phénomène singulier : dégagement instantané de chaleur, suivi d'un refroidissement lent ; la chute de température atteint à l'origine 10, 20 et 30 fois la valeur d'un refroidissement normal et s'atténue graduellement, tout en étant fort longtemps plus grande. On ne peut mesurer ici que la première phase ; du moins, on peut lire le point maximum atteint par le thermomètre, mais il est probable que déjà les causes du refroidissement ont pu agir en sens inverse. Quant à la seconde phase, la longue durée d'atteinte de l'équilibre ne permet pas de la suivre au calorimètre. Voici deux mesures se rapportant à la première phase :

CH_2O (1 mol. = 0 ^{lit} ,1) + eau 0 ^{lit} ,9	dégage aussitôt.....	Cal 0,45
CH_2O (1 mol. = 0 ^{lit} ,1) + eau 0 ^{lit} ,4	dégage aussitôt.....	0,33

Une solution concentrée que l'on dilue perd donc instantanément de l'énergie et d'autant plus que la dilution est plus forte ; elle en récupère ensuite, mais on ne peut pas directement évaluer le rapport de ces deux actions opposées. L'action de l'aldéhyde sur la potasse permet de résoudre le problème.

II. — *Action de l'aldéhyde formique sur la potasse.*

Cette action, à partir des corps dissous, ne donne pas de combinaison définie, mais elle est très intéressante, car elle permet d'établir que les solutions dont la teneur varie entre 1,5 et 30 0/0 possèdent une chaleur de formation très voisine, si elles sont faites depuis un temps suffisant. Les équilibres déterminés par la potasse agissant sur l'aldéhyde formique concentré ou dilué sont instan-

tanés et ne sont pas suivis de phénomènes thermiques appréciables.

Voici un tableau des résultats obtenus avec des solutions diluées de 1,5 à 6 0/0 faites depuis plusieurs jours :

1. CH_2O (1 mol. = 0 ^{lit} ,5) + KOH (1 mol. = 0 ^{lit} ,5) dégage (1)...	Cal 3,10
2. CH_2O (1 mol. = 1 lit.) + KOH (1 mol. = 1 lit.) dégage.....	2,54
3. $2\text{CH}_2\text{O}$ (1 mol. = 1 lit.) + KOH (1 mol. = 1 lit.) dégage.....	3,85
4. CH_2O (1 mol. = 2 lit.) + KOH (1 mol. = 2 lit.) dégage.....	1,97
5. CH_2O + KOH (1 mol. = 4 lit.) + KOH (1 mol. = 2 lit.) dég...	0,45
6. CH_2O + 2KOH (1 mol. = 6 lit.) + CH_2O (1 mol. = 2 lit.) dég..	1,55
total : 3,97 = 2 × 1,98.	
4'. CH_2O (1 mol. = 2 lit.) + KOH (1 mol. = 2 lit.) dégage.....	1,94
5'. CH_2O + KOH (1 mol. = 4 lit.) + CH_2O (1 mol. = 2 lit.) dég..	0,74
6'. $2\text{CH}_2\text{O}$ + KOH (1 mol. = 6 lit.) + KOH (1 mol. = 2 lit.) dég..	1,29
total : 3,97 = 2 × 1,98.	

Ces résultats, conformes à ceux que M. Berthelot a trouvés pour l'aldéhyde ordinaire, montrent que la chaleur dégagée diminue au fur et à mesure de la dilution et qu'un excès ou d'aldéhyde ou de potasse l'augmente, l'aldéhyde agissant ici plus énergiquement que la potasse. Quant à la valeur absolue des chiffres, elle est faible, la moitié de celle obtenue avec l'aldéhyde ordinaire.

La dilution de ces solutions absorbe de la chaleur et d'autant plus que la concentration primitive est plus grande. Ainsi :

La solution 1, portée à 12 litres absorbe.....	Cal 2,08
La solution 2, — — — — —	1,49

On en déduit pour la chaleur de réaction à la dilution totale de 12 litres : 3,10 — 2,08 = 1^{Cal},02, d'une part, et 2,54 — 1,49 = 1^{Cal},05, d'autre part. Il y a concordance.

Si l'on emploie des solutions concentrées d'aldéhyde, telles que 1 mol. = 0^{lit},1 (30 0/0) et que le volume final soit comme dans les expériences 1 ou 2, on a :

7. CH_2O (1 mol. = 0 ^{lit} ,1) + KOH (1 mol. = 0 ^{lit} ,9) dégage.....	Cal 3,13
8. CH_2O (1 mol. = 0 ^{lit} ,1) + KOH (1 mol. = 1 ^{lit} ,9) dégage.....	2,61

De plus, les dilutions de 7 et 8 au volume total de 12 lit. absorbent respectivement 2^{Cal},11 et 1^{Cal},58.

Tous ces chiffres sont sensiblement identiques à ceux que fournit l'aldéhyde dilué à l'avance. Si l'on admet que l'état final dans les

(1) A partir de la concentration $\text{KHO} + 15\text{H}^2\text{O}$, la dilution des solutions de potasse ne donne plus que des effets thermiques insignifiants. La plus ou moins grande concentration des solutions de potasse n'intervient donc pas ici.

deux groupes d'expériences soit le même, en raison de l'instantanéité des dégagements de chaleur, d'une part, et en raison de l'égalité des absorptions par dilution des solutions alcalines, d'autre part, on est en droit de conclure que l'état initial était aussi le même au point de vue de l'énergie des corps mis en réaction ; donc, l'énergie des solutions de concentration 0^{me},1, 0^{me},5 et 1 lit. est la même. Par conséquent, l'énergie récupérée lors du refroidissement par dilution des solutions concentrées d'aldéhyde formique est égale à celle perdue au moment même de la dilution, et cela pour des solutions dont le titre varie entre les limites assez larges de 1,5 à 30 0/0.

L'étude thermochimique des solutions d'aldéhyde formique montre donc, conformément aux expériences cryoscopiques, que la solution concentrée amenée à un état de dilution plus avancé n'atteint pas instantanément son équilibre définitif ; mais on voit que les expériences cryoscopiques ont été faites au moment où les solutions se trouvaient en voie de refroidissement par une cause *interne*.

Quelle est l'influence de ce refroidissement sur la grandeur de l'abaissement ? Il est probable que l'abaissement observé est plus grand encore que l'abaissement réel et, par suite, que le poids moléculaire réel au moment de la détermination est plus grand que celui que l'on a trouvé.

La calorimétrie montre ce fait important de plus : l'énergie de la solution concentrée est la même que celle de la solution diluée, si on la mesure quelque temps après la dilution.

On verra plus loin comment l'étude du paraformaldéhyde vient concilier ces faits.

III. — Trioxyméthylène (CH₂O)*.

Ce corps a été défini plus haut. Le produit que j'ai utilisé fondait à 171° et provenait de la polymérisation d'une solution concentrée par l'acide sulfurique. Après m'être assuré qu'il répondait à la composition CH₂O, je l'ai brûlé dans la bombe calorimétrique. Les résultats ont été les suivants :

SUBSTANCE.	CHALEUR DÉGAGÉE.	PAR GRAMME.	MOYENNE.
gr	cal	cal	
1,5788	6460,88	4091,76	cal 4095,88
1,2094	4963,40	4104,01	
1,2638	5171,32	4091,87	

soit, pour chaleur de combustion à volume constant et à pression constante, pour un poids de 30 gr. : $122^{\text{Cal}},9$ et pour chaleur de formation :

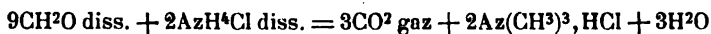
$$n(\text{C} + \text{H}^2 + \text{O}) = (\text{CH}^2\text{O})_{\text{trioxym}}^n + n \times 40^{\text{Cal}},4.$$

La chaleur de combustion du produit de polymérisation de l'aldéhyde formique liquide à -23° , m'a conduit au même chiffre.

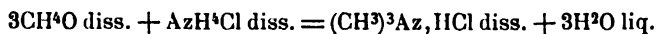
Le trioxyméthylène bouilli avec de l'eau ne se dissout pas lorsqu'il est sec et anhydre, ni instantanément, ni même après plusieurs heures; il faut employer des tubes scellés et une température de 130° . Sa transformation en aldéhyde dissous est isotherme, puisque la chaleur de formation de ce dernier est aussi $40^{\text{Cal}},4$. Mais la solution, dès cette température de 130° et surtout à température plus élevée, peut subir, ainsi que je l'ai montré, des dédoublements singuliers en acide formique, alcool méthylique et acide carbonique (1). Ces réactions sont fortement exothermiques; on a :

1. $2\text{CH}^2\text{O}$ diss. + H^2O liq. = CH^4O diss. + CH^2O^2 diss. . . . + $2 \times 8,1^{\text{Cal}}$
2. $3\text{CH}^2\text{O}$ diss. + H^2O liq. = $2\text{CH}^4\text{O}$ diss. + CO^2 gaz + $3 \times 11,0^{\text{Cal}}$

On conçoit que, dans ce dernier cas, l'aldéhyde formique devienne un agent de méthylation, plus énergique que l'alcool méthylique employé directement. Pour en donner une idée, si l'on prend l'équation de transformation de l'ammoniaque en triméthylamine, transformation si facilement réalisable avec l'aldéhyde formique, on trouve que :



dégage $105^{\text{Cal}},9$, soit $52^{\text{Cal}},95$ par molécule d'ammoniaque transformée; tandis que la même transformation à partir de l'alcool méthylique, suivant l'équation



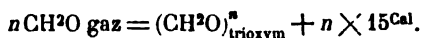
ne dégage que $3^{\text{Cal}},6$ (2).

La première transformation, avec l'aldéhyde éthylique, donnerait des échanges thermiques à peu près nuls pour la formation d'alcool et d'acide acétique.

(1) *Bull.* (3), t. 15, p. 397; 1896.

(2) A partir de l'alcool pur liquide et du sel ammoniac solide, on aurait, en supposant que l'eau dissolve le chlorhydrate de triméthylamine, un chiffre un peu plus élevé : 6^{Cal} environ. La chaleur de dissolution du chlorhydrate de triméthylamine est d'ailleurs très faible : $-0^{\text{Cal}},5$.

Enfin, la transformation de l'aldéhyde gazeux en polymère trioxy-méthylène se chiffre par un dégagement de chaleur de 15 Cal. :



chiffre considérable qui explique la transformation si facile de ce gaz en son polymère.

IV. — Paraformaldéhyde $(\text{CH}_2\text{O})^8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

J'ai indiqué plus haut que Lösekann avait donné au paraformaldéhyde la formule $(\text{CH}_2\text{O})^8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

J'ai repris l'expérience, mais en soumettant une solution évaporée partiellement au bain-marie à l'exsiccation dans le vide de la machine Carré (2^{mm} de mercure) au-dessus de baryte caustique. De temps en temps, la masse était pulvérisée pour favoriser le départ de l'eau dans toutes ses parties. Au bout de 3 mois, le tout pulvérisé, mélangé et tamisé, contenait encore de l'eau.

La composition centésimale répondait à :

	I.	II.
C 0/0.....	36.82	37.03
H 0/0.....	7.09	6.97

alors que les formules CH_2O et $(\text{CH}_2\text{O})^8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ exigent respectivement :

	CH_2O .	$(\text{CH}_2\text{O})^8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
C 0/0.....	40.00	37.20
H 0/0.....	6.66	6.97

Le produit n'avait donc pas été déshydraté complètement dans ces conditions; il avait conservé sa solubilité instantanée dans l'eau et la forte odeur de l'aldéhyde.

La combustion du paraformaldéhyde $(\text{CH}_2\text{O})^8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans la bombe calorimétrique a donné les résultats suivants :

SUBSTANCE.	CHALEUR DÉGAGÉE.	PAR GRAMME.	MOYENNE.
gr	cal	cal	cal
1,2900	4850,36	3739,8	3747,8
1,3320	5061,35	3743,6	
1,1160	4173,05	3739,8	

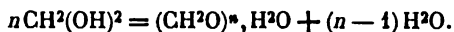
Soit, pour 32^{gr},50 d'hydrate contenant $\text{CH}_2\text{O} = 30^{\text{gr}}$:

Chaleur de combustion à vol. et à press. const. 120Cal,8

D'où :

$\text{C} + \text{H}_2 + \text{O} = \text{CH}_2\text{O}$ paraf. +42Cal,5

La formule $(\text{CH}^2\text{O})^n \cdot \text{H}^2\text{O}$ ne prétend nullement exprimer la constitution ou la condensation moléculaire du produit obtenu; elle est l'expression de la composition de ce produit et représente, avant tout, que celui-ci est hydraté. Le paraformaldéhyde n'est probablement qu'un des termes de déshydratation de l'aldéhyde hydraté $\text{CH}^2\text{O} \cdot \text{H}^2\text{O}$ ou glycol méthylénique $\text{CH}^2(\text{OH})^2$:



Si l'on voulait faire une comparaison, on ne saurait mieux comparer le paraformaldéhyde qu'aux alcools polyéthyléniques. Rapprochant l'aldéhyde hydraté du glycol lui-même, on peut avoir toute une série de termes représentés par des schémas analogues :

<i>Série du glycol.</i>	<i>Série du glycol méthylénique.</i>
OH.C ² H ⁴ .OH	OH.CH ² .OH
OH.C ² H ⁴ .O.C ² H ⁴ .OH	OH.CH ² .O.CH ² .OH
OH.C ² H ⁴ .O.C ² H ⁴ .O.C ² H ⁴ .OH	OH.CH ² .O.CH ² .O.CH ² .OH
.....	
OH.(C ² H ⁴ O) ⁿ .C ² H ⁴ .OH	OH.(CH ² O) ⁿ CH ² .OH

La différence réside dans la facilité beaucoup plus grande de déshydratation des dérivés méthyléniques.

L'hydrate fondamental et les premiers termes de déshydratation seraient très solubles et se déshydrateraient par simple concentration; les nouveaux termes, plus condensés, moins solubles, se déposeraient au delà d'une certaine concentration et même, une fois isolés de la solution mère, continueraient à perdre de l'eau, mais sans devenir anhydres et conservant toujours leur solubilité. Ceci est en accord avec l'expérience et avec les données thermochimiques, car la transformation du paraformaldéhyde en trioxyméthylène absorberait $42,5 - 40,4 = 2^{\text{Cal}},1$; on voit ici pourquoi c'est le paraformaldéhyde qui prend naissance et non le trioxyméthylène; ce dernier n'apparaît qu'en présence des déshydratants, comme l'acide sulfurique.

En réalité, on pourrait dire qu'il y a une série de paraformaldéhydes, ce mot désignant les termes $(\text{CH}^2\text{O})^n \cdot \text{H}^2\text{O}$, en général.

Je crois devoir ici rappeler que l'on dit souvent, en parlant du dépôt qui se forme dans les solutions concentrées ou du résidu qu'elles abandonnent lorsqu'on les évapore : « il se dépose du trioxyméthylène ». Si le produit à l'aspect du trioxyméthylène, il s'en distingue toujours par sa solubilité et sa composition; l'expression est inexacte; il se fait un paraformaldéhyde.

Conclusions. Nature des solutions d'aldéhyde formique.

Il me semble que l'ensemble expérimental qui vient d'être exposé permet d'expliquer plus nettement les propriétés générales de l'aldéhyde formique.

1° Le gaz se polymérise en raison de la grande quantité de chaleur qui se dégage : 15 Cal. La même raison s'applique à l'aldéhyde liquide ; il faudrait retrancher de 15 Cal. la chaleur de volatilisation inconnue de ce liquide.

2° L'union du gaz avec l'eau n'est pas un simple phénomène de dissolution : il se forme des hydrates. J'ai pu en isoler des solutions à 30 0/0 par le refroidissement à -40° ; on voit se former de grands cristaux étoilés qui envahissent tout le liquide ; séparés de l'eau-mère, ils fondent entre -30° et -25° , et leur composition se rapproche de $\text{CH}^2\text{O} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

3° La chaleur ne chasse pas le gaz de sa dissolution, en raison de la grande chaleur de dissolution de ce gaz : 15 Cal. : ce chiffre dépasse celui de nombre de gaz : H^2S , Cl , AzH^3 , etc., et se rapproche de celui des hydracides énergiques. Il y a combinaison.

4° L'ébullition de cette solution fait d'abord passer un liquide moins riche que le liquide à distiller, de sorte que la concentration s'effectue dans le vase distillatoire ; si on pousse cette distillation assez loin, il arrive un moment où le résidu se prend en une masse blanche de consistance plus ou moins épaisse ; cette masse est soluble dans l'eau chaude : c'est un paraformaldéhyde qui prend naissance en raison de sa prépondérance thermique sur le corps anhydre. Toutefois, si on chauffe énergiquement, on détruit les paraformaldéhydes avec production abondante de gaz CH^2O .

5° Pour expliquer les phénomènes thermiques et cryoscopiques qui se produisent par la dilution des solutions concentrées, il suffit d'admettre que ces dernières contiennent à la fois une certaine quantité d'aldéhyde simple CH^2O ou de son hydrate et le reste sous forme de polymères solubles (ou paraformaldéhydes). Les quantités respectives de ces deux corps sont déterminées par la concentration de la solution : l'augmentation de cette concentration transforme une certaine dose de l'aldéhyde simple en polymères ; ceux-ci eux-mêmes, au delà d'une certaine concentration, peuvent se déshydrater davantage et donner naissance à des termes nouveaux, moins solubles, qui se précipitent. L'application d'une chaleur modérée peut faire rentrer en dissolution les paraformaldéhydes qui se sont déposés, parce qu'ils sont plus solubles à chaud qu'à froid, ou que la chaleur favorise leur dépolymérisation

et en diminue la quantité ; en tous cas, le dépôt apparaît par le refroidissement.

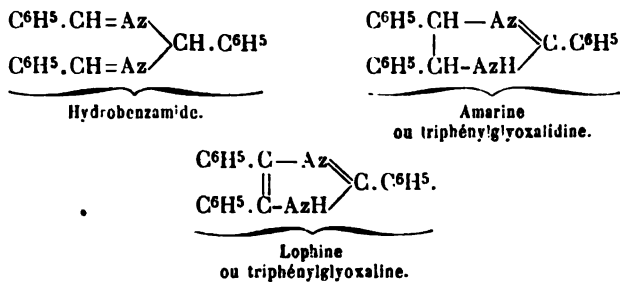
Inversement, la dilution d'une solution concentrée aura un double effet : premièrement, la dilution de la dose d'aldéhyde simple CH^2O qui s'y trouvait contenue, phénomène instantané, puisque la molécule reste simple, et auquel on peut rapporter le dégagement de chaleur instantané observé ; deuxièmement, la dilution du paraformaldéhyde soluble avec retour lent aux molécules simples CH^2O , phénomène qui absorbe de la chaleur, mais n'en absorbe que graduellement, à mesure que s'opère la transformation. L'absorption de chaleur par dissolution du paraformaldéhyde est un fait expérimental.

Les proportions respectives d'aldéhyde simple et de polymère hydraté qui existent ainsi dans une solution se limitent donc réciproquement, et de telle sorte que le dégagement de chaleur qui se produit d'abord par dilution est ensuite compensé par la transformation des paraformaldéhydes : la solution conserve la même énergie.

N° 180. — Hydrobenzamide, amarine, hydrate d'amarine et lophine : thermochimie ; par M. Marcel DELÉPINE.

On sait que les aldéhydes aromatiques s'unissent à l'ammoniaque avec élimination de tout leur oxygène aldéhydique pour donner des *hydramides* ; ces derniers peuvent s'isomériser et donner des *glyoxalidines*, bases qui peuvent perdre H^2 et se transformer en *glyoxalines*.

Dans le cas particulier de l'aldéhyde benzylique, ces corps sont respectivement : l'hydrobenzamide, l'amarine et la lophine. Voici les formules développées qu'on leur donne couramment :



Je me suis proposé de mesurer les changements d'énergie qui s'effectuent dans la formation de ces corps et dans leurs diverses

transformations; aux expériences purement thermochimiques, j'ai ajouté quelques observations nouvelles, survenues au cours de ce travail.

Hydrobenzamide $C^{21}H^{18}Az^2$. — Ce corps, obtenu facilement en maintenant en contact l'aldéhyde benzylique avec l'ammoniaque aqueuse, a été purifié par cristallisation dans l'alcool; après analyse élémentaire très concordante, il a été soumis à la combustion et a donné les résultats suivants :

SUBSTANCE.	CHALEUR DÉGAGÉE.	PAR GRAMME.	MOYENNE.
gr	cal	cal	
0,9050	8082,4	8931,8	cal 8946,6
1,0630	9533,5	8968,4	
0,9786	8745,8	8937,0	
0,9140	8179,7	8949,3	

Soit, par molécule de 298 grammes :

Chaleur de combustion à vol. const.....	Cal 2666,1
— à press. const.....	2668,1

D'où :

$C^{21} + H^{18} + Az^2 = C^{21}H^{18}Az^2$ (hydrobenzamide solide)..... — 66Cal,8

Amarine $C^{21}H^{18}Az^2$. — Obtenue par isomérisation en maintenant l'hydrobenzamide à 130° pendant 2 heures (Bertagnini). Après les purifications voulues, elle a été recristallisée dans l'alcool moyennement concentré; j'ai eu l'amarine fusible à 100°, chiffre communément indiqué; mais cette dernière ne répond pas à la composition $C^{21}H^{18}Az^2$.

L'analyse donne, en effet, les résultats suivants, en centièmes :

C.....	82.06	81.94
H.....	6.23	6.69
H ² O, perdue à 105°.....	2.96 2.89	2.99

tandis que le calcul, pour la formule $C^{21}H^{18}Az^2.1/2H^2O$, exige : C, 82,08; H, 6,18; H²O, 2,93 0/0.

Pendant la perte d'eau à 105°, le produit se liquéfie d'abord, puis redevient ensuite complètement cristallisé; il ne fond plus qu'à 130-131° et présente exactement la composition de l'amarine anhydre, comme le montrent les chiffres suivants :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{21}H^{18}Az^2$.
C 0/0.....	84.42	84.56
H 0/0.....	6.12	6.04

Recristallisée dans l'éther *anhydre*, l'amarine déshydratée fond à 129°.

C'est donc à tort que Claus (1) a indiqué une amarine *allotropique* fondant à 126°, obtenue en maintenant l'amarine fusible à 100° pendant longtemps dans l'eau bouillante. Cet auteur indique que cette variété d'amarine fond de nouveau à 100°, lorsqu'on la fait cristalliser dans l'éther; il est probable que l'éther employé n'était pas sec et que l'amarine, primitivement déshydratée par une température prolongée de 100°, a pu reprendre à cet éther l'eau nécessaire à son hydratation.

D'autres auteurs indiquent 113° pour point de fusion de l'amarine. D'après mes expériences, il n'y a qu'une amarine; anhydre, elle fond à 130-131°; hydratée, elle fond à 100°; les divergences des points de fusion de divers auteurs proviennent vraisemblablement de l'état d'hydratation variable du produit.

Voici d'ailleurs les résultats des combustions des deux substances; rapportés au gramme, ils en montrent la profonde différence; celle-ci atteint 1/30, c'est-à-dire plus de 10 fois la sensibilité des méthodes calorimétriques..

SUBSTANCE.	CHALEUR DÉGAGÉE.	PAR GRAMME.	MOYENNE
I. — Amarine fusible à 130-131°.			
0,7114	6320,4	8884,4	8896,6
0,9835	8752,1	8898,9	
0,8384	7467,3	8906,6	
II. — Amarine fusible à 100°.			
0,8123	7005,5	8624,2	8636,6
0,7684	6645,8	8648,9	
0,7392	6384,4	8636,9	

On déduit de ces chiffres, par molécule d'amarine :

	A vol. const.	A press. const.
	Cal	Cal
I. Anhydre, chaleur de combustion.....	2651,2	2653,2
II. Hydratée, chaleur de combustion.....	2651,4	2653,4

et pour chaleurs de formation :

I. De l'amarine anhydre.....	— 51,9
II. De l'amarine hydratée.....	— 52,1

(1) *D. ch. G.*, t. 18, p. 1678.

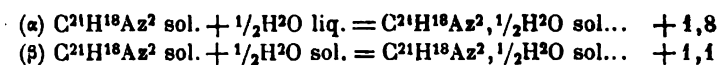
cette dernière valeur étant calculée à partir de



Comme il fallait s'y attendre, la méthode des combustions ne peut pas ici permettre de décider de la chaleur de formation de l'hydrate à partir du corps anhydre, car une erreur de 1/1000 sur la chaleur de combustion entraîne avec elle des résultats inexacts ; aussi ai-je préféré déterminer directement cette valeur en dissolvant successivement l'amarine et son hydrate dans l'acide acétique dilué (2 mol. = 1 lit.). J'ai pris 1 mol. de base et 30 d'acide ; les dissolutions sont instantanées, ainsi que les dégagements de chaleur. J'ai trouvé :

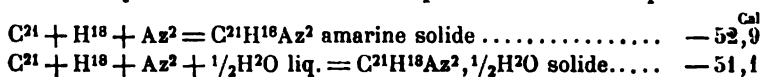
Chal. de diss. et de neutr. de l'amarine anhydre.....	Cal 6,1
— — — hydratée.....	4,8

d'où



En combinant la donnée $[\alpha]$ avec les chiffres des expériences II, on a, pour chaleur de formation de l'amarine anhydre, d'après celle de son hydrate, — 53^{Cal},9 ; ce qui revient à dire que les chaleurs de combustions concordaient autant qu'on pouvait le désirer.

On peut donc adopter avec une certitude voisine de 1 Cal. la valeur moyenne des deux séries d'expériences et écrire que :



Lophine $C^{21}H^{16}Az^3$. — Celle que j'ai utilisée provenait de l'action de l'ammoniaque sur une solution alcoolique de benzile et d'aldéhyde benzylique (Radziszewski).

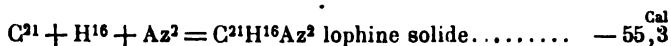
Sa combustion a donné :

SUBSTANCE.	CHALEUR DÉGAGÉE.	PAR GRAMME.	MOYENNE.
gr	cal	cal	
0,6270	5473,1	8720,1	8726,0
0,5644	4937,6	8748,3	
0,6105	5330,1	8730,7	

soit, pour une molécule de 296 gr. :

Chaleur de combustion à vol. const.	Cal 2585,85
— à press. const.	2587,6

et pour chaleur de formation :



Conclusions. — Si l'on considère la chaleur de formation de l'hydrobenzamide, d'après son mode de préparation, on trouve :

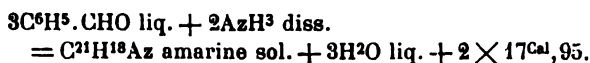


c'est-à-dire beaucoup moins que dans l'union des acides forts avec l'ammoniaque ; aussi ceux-ci la décomposent-ils en ses générateurs. Cette valeur est aussi beaucoup plus faible que dans l'union de l'ammoniaque avec l'aldéhyde formique ($16^{\text{Cal}}, 6$), et, en effet, j'ai constaté que l'hydrobenzamide, en contact à froid avec CH^3O dissous, se décompose *totale*ment en aldéhyde benzylique et hexaméthylène-amine. Vu l'insolubilité de l'hydrobenzamide, il faut plusieurs semaines et une agitation fréquente ; à chaud, la transformation est immédiate. Par contre, l'acide carbonique de l'air ne décompose pas l'hydrobenzamide d'une façon sensible ; toutefois, la substance présente alors nettement l'odeur de l'aldéhyde ; peut-être y a-t-il un commencement d'action, qui s'arrête rapidement.

On a encore :

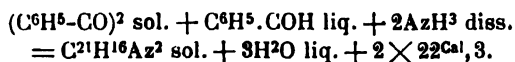


Aussi l'amarine est-elle d'une nature essentiellement différente ; outre la basicité qu'elle a acquise et dont il sera parlé ultérieurement, elle est indécomposable par les acides et l'aldéhyde formique. En dehors de toute idée sur sa constitution, on a :



chiffre supérieur à la saturation par l'ammoniaque diss. de tous les acides connus.

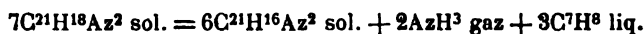
La formation de la lophine par le benzile et l'ald. benzylique donne :



Comme pour l'amarine, on en déduit que les acides ne sauraient en enlever l'ammoniaque, tout au moins pour retourner aux générateurs.

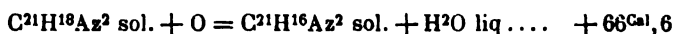
Les transformations de l'hydrobenzamide et de l'amarine en lophine, par perte de H^2 , dégageraient respectivement $11^{\text{Cal}}, 5$ et $-2^{\text{Cal}}, 4$; mais cette réaction, lorsqu'on l'effectue à haute tempéra-

ture, se passe autrement ; j'ai reconnu qu'il se faisait 1/6 environ d'hydrocarbures, principalement du toluène (identifié par son point d'éb. 131° et le point de fus. de son dérivé dinitré 70°). On peut donc représenter la réaction, pour la plus grande partie, par l'équation :



laquelle dégage $7 \times 23^{cal,8}$ avec l'hydrobenzamide et $7 \times 9^{cal,95}$ avec l'amarine. C'est l'hydrogénation totale d'une molécule génératrice qui permet l'oxydation des six autres.

L'amarine oxydée directement donne :

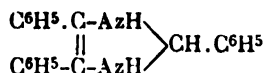


C'est aussi un des procédés de préparation de la lophine.

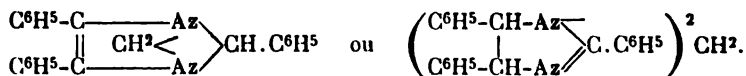
Bref, on peut reconnaître ici l'universalité constante des lois thermiques régissant les transformations chimiques de ces molécules compliquées.

**N° 181. — Action de l'aldéhyde formique sur l'amarine ;
par M. Marcel DELÉPINE.**

Cette action avait été tentée pour voir si l'amarine répond à la formule symétrique



ou à celle employée plus haut (art. précédent). Il pouvait se faire, en effet, que l'on obtint les composés



correspondant à l'union de l'amarine et de l'aldéhyde formique avec élimination de tout l'hydrogène basique, chacun des schémas se rapportant respectivement, le premier à la formule symétrique, le second à la formule dissymétrique.

En réalité, je suis arrivé à un tout autre résultat. En ajoutant à une solution alcoolique tiède d'amarine la quantité équimoléculaire d'aldéhyde formique, on obtient par le refroidissement des aiguilles blanches, nacrées, fusibles vers 145° et répandant à la formule $C^{21}H^{18}Az^2 \cdot CH^2O$, d'après l'analyse :

	Trouvé.	Calculé
C 0/0.....	79.95	80.48
H 0/0.....	6.52	6.09

Ce produit est monobasique vis-à-vis du tournesol, comme l'amarine. Il a fallu, pour le saturer, 11,22 0/0 d'HCl, au lieu de 11,12 calculé.

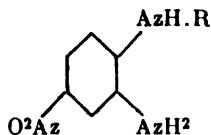
L'aldéhyde formique n'y est que faiblement combiné : une température soutenue de 180° fait perdre à l'amarine-aldéhyde formique 8,57 0/0 de son poids, alors que le départ de CH^3O exige 9,14. Le départ de l'aldéhyde formique en nature montre que l'élimination de l'eau n'a pas eu lieu lors de la combinaison et que celle-ci est faible.

L'ammoniaque détruit l'amarine-aldéhyde formique quantitativement en donnant de l'amarine et de l'hexaméthylène-amine ; cette circonstance permet même d'y doser l'aldéhyde formique directement : on chauffe au B. M. la substance dans un ballon scellé avec un excès d' AzH^3 titrée. La perte d'alcalinité du mélange de la substance et de l'ammoniaque permet de déterminer la proportion d'ammoniaque neutralisée par l'aldéhyde formique et, partant, ce dernier. On a ainsi trouvé 9,27 0/0 CH^3O au lieu de 9,14 théorique.

Ce résultat ne permet, en somme, aucune conclusion ; il montre, avant tout, une grande différence entre l'hydrobenzamide et son isomère, l'amarine.

N° 182. — Action du chlorure de benzoyle sur les ortho-diamines monosubstituées ; par M. F. MUTTELET.

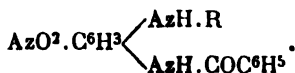
J'ai soumis à l'action du chlorure de benzoyle toute une série d'orthodiamines monosubstituées dont la formule générale est :



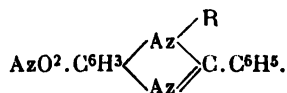
dans laquelle R est un radical gras ou aromatique, savoir : la p.-nitro-o.-amido-phénylaniline ; la p.-nitro-o.-amido-p.-tolylaniline ; la p.-nitro-o.-amido-o.-tolylaniline ; la p.-nitro-o.-amido- α -naphtylaniline ; la p.-nitro-o.-amido- β -naphtylaniline ; la p.-nitro-o.-amido-méthylaniline.

Les résultats obtenus varient suivant les conditions de l'expérience :

I. A froid, en présence d'un solvant, il se forme un dérivé benzoyle

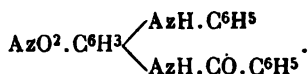


II. A chaud (220°), en présence d'un excès de chlorure de benzoyle, il se produit un anhydride interne



I. — Action du chlorure de benzoyle, à froid, en présence d'un solvant.

1° *p*.-Nitro-*o*.-benzoylamido-phénylaniline



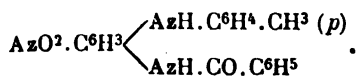
— 5 gr. de *p*.-nitro-*o*.-amido-phénylaniline sont dissous dans 100 cc. de benzène cristallisable (quantité suffisante pour obtenir une dissolution complète à froid) et additionnés de 5 cc. de chlorure de benzoyle fraîchement distillé. Maintenue à la température ambiante, cette dissolution laisse déposer une poudre jaune; lorsque ce dépôt cesse d'augmenter, on le recueille à la trompe et le débarrasse des dernières traces de chlorure de benzoyle en le lavant sur filtre avec un peu de benzine. Le produit jaune obtenu est très peu soluble dans la benzine, même bouillante, mais se dissout assez aisément dans l'alcool chaud qui abandonne, par refroidissement, des aiguilles jaune brun très bien formées. Ces aiguilles, séchées dans le vide en présence d'acide sulfurique, fondent à 201-202°. Séchées ensuite à 100°, elles ne perdent pas de poids. Après cette dessiccation à 100°, elles sont analysées :

Calculé pour $\text{AzO}^2.\text{C}^6\text{H}^3 \begin{cases} \text{AzH}.\text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{AzH}.\text{COC}^6\text{H}^5 \end{cases}$: C, 68.46 ; H, 4.50 —
trouvé : C, 68.76 ; H, 4.62. Le 0/0 trouvé pour le carbone est supérieur de 0,3 à celui donné par la théorie ; cet excès, je l'ai obtenu avec tous les corps préparés dans cette étude ; je l'attribue à la présence dans ces composés d'une grande quantité d'azote.

Le dérivé benzoylé de la *p*.-nitro-*o*.-amido-phénylaniline est donc en aiguilles jaune brun fondant à 201-202°.

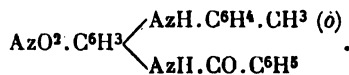
En opérant de la même façon, on a obtenu les composés suivants :

2° *p*.-Nitro-*o*.-benzoylamido-*p*.-tolylaniline



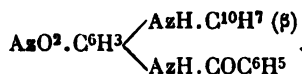
—A peine soluble dans la benzine ; soluble dans l'alcool chaud, qui l'abandonne par refroidissement en aiguilles jaunes ; ces cristaux, séchés dans le vide sur l'acide sulfurique, fondent à 210-211°.

3° *p.N-itro-o.-benzoylamido-o.tolylaniline*



— Soluble dans la benzine et l'alcool chauds. Elle se dépose, par refroidissement de sa solution alcoolique, en jolies aiguilles jaune d'or fondant à 164-165°.

4° *p.-Nitro-o.-benzoylamido-β-naphtylaniline*

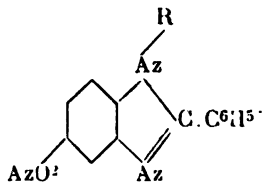


— Ce composé est bien moins soluble que les précédents. L'alcool, la benzine, le toluène, la ligroïne, le chloroforme chauds le dissolvent à peine. On n'a réussi à le faire cristalliser qu'à l'aide du bromure d'éthylène ; par refroidissement, ce dernier solvant l'abandonne en aiguilles jaune orange fondant à 217-218°.

Les composés pour lesquels R est représenté par les radicaux α-naphtyle et méthyle sont à l'étude.

II. — Action du chlorure de benzoyle à haute température (220° environ), en présence d'un excès de ce réactif.

D'une façon générale, cette action conduit à des produits dérivant des composés benzoylés, précédemment décrits, par perte d'une molécule d'eau et répondant à la formule générale :



dans laquelle R est un radical gras ou aromatique.

1. R est représenté par du phényle C^6H^5 .

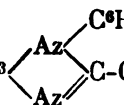
Si sur 5 gr. de *p.-nitro-o.-amido-phénylaniline*, placés dans un ballon bien sec, on verse 10 gr. de chlorure de benzoyle fraîchement distillé, on constate la formation d'un corps jaune (le dérivé benzoylé) en même temps qu'une élévation de température.

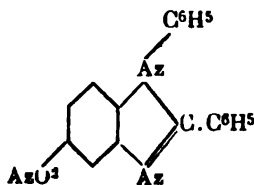
La masse reste solide, elle est criblée de petits trous par lesquels s'échappe de l'acide chlorhydrique. On chauffe alors au bain d'huile en élevant lentement la température jusqu'à fusion complète. Durant cette partie de l'opération, il se dégage de grandes quantités d'acide chlorhydrique. Peu à peu, à mesure que la liquéfaction s'effectue, la fusion devient plus tranquille. Enfin, la masse étant complètement fluide, l'effervescence cesse, il ne se dégage plus que des traces d'acide chlorhydrique. Le thermomètre plongé dans le bain d'huile marque alors 210-215°. On maintient quelque temps à cette température, légèrement supérieure au point de fusion (201-202°) du dérivé benzoylé correspondant, puis on laisse refroidir. La masse liquide ne tarde pas à se solidifier.

Après complet refroidissement, on traite au bain-marie le produit brut, par de l'eau chargée de carbonate de soude, pour détruire le chlorure de benzoyle qui n'a pas réagi. Quand la substance flotte au sein du liquide, on chauffe à douce ébullition jusqu'à ce que toute trace d'huile soit disparue. A ce moment, le chlorure d'acide en excès a été transformé en acide soluble dans la liqueur alcaline. On décante. On pulvérise finement et lave à l'eau bouillante jusqu'à neutralité des eaux de lavage.

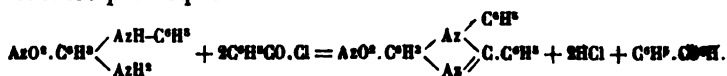
Le produit ainsi obtenu est repris par l'alcool bouillant. Par refroidissement, il se dépose des aiguilles fines légèrement grises. Afin de préparer pour l'analyse un produit complètement blanc, on a fait précéder le traitement alcoolique de cristallisations dans la benzine. Ce solvant, par évaporation spontanée, abandonne le produit en cristaux mamelonnés blancs qui, repris par l'alcool chaud, s'en déposent, par refroidissement, en aiguilles blanches brillantes fondant nettement à 181°.

Ces aiguilles, séchées à 100°, ne perdent pas de poids. Elles donnent, après cette dessiccation, les résultats suivants à l'analyse :

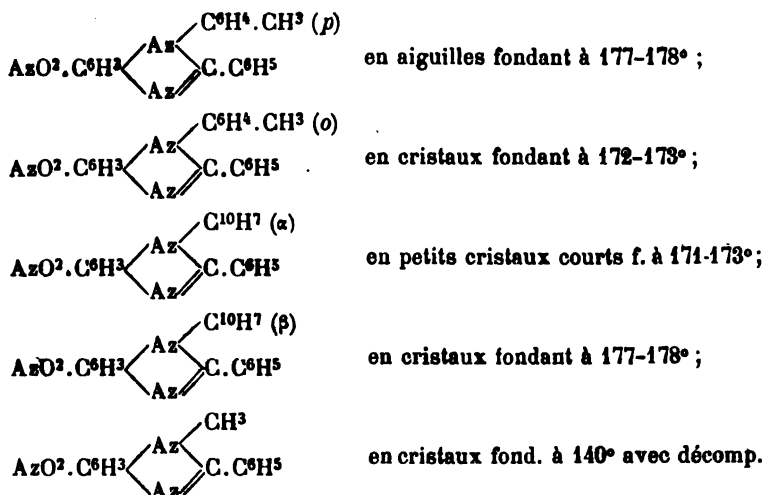
Calculé pour $\text{AzO}^3 \cdot \text{C}^6\text{H}^5$  : C, 72.34 ; H, 4.12 --
trouvé : C. 72.84 ; H, 4.31. Elles constituent donc l'anhydride interne



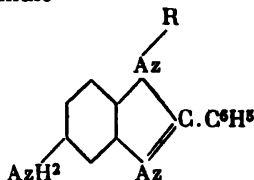
et la réaction qui a donné naissance à cet anhydride peut être représentée par l'équation :



En opérant de même, on a obtenu les anhydrides suivants :



Réduction des anhydrides. — Les différents anhydrides décrits ci-dessus, réduits en liqueur acide par l'étain, ont conduit à une série de bases de formule



qui constituent un nouveau groupe d'amidines.

Cette réduction est conduite de la façon suivante :

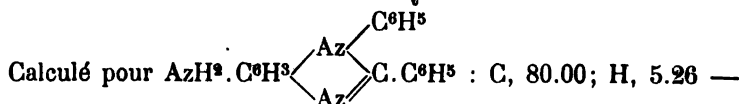
Le composé nitré (10 p.) est additionné d'acide chlorhydrique (50 p.) et le mélange chauffé légèrement. On ajoute alors de l'étain (15 p.) lentement, de façon à éviter une réaction trop violente. Quand tout l'étain est ajouté, on élève progressivement la température et on maintient à l'ébullition jusqu'à ce que la dissolution soit complète et incolore. On sépare par décantation l'excès de métal et, pour de petits essais, on évapore à sec au bain-marie pour chasser l'excès d'acide. Quand on opère sur de grandes

quantités de matière, on peut éviter cette évaporation à sec, parce que la liqueur de réduction laisse déposer, par refroidissement, une huile contenant tout le produit réduit en combinaison avec l'étain. Il suffit alors de décantier la liqueur acide qui surnage et de reprendre l'huile par la quantité suffisante d'eau bouillante pour la dissoudre complètement. Dans cette dissolution, on élimine l'étain par l'hydrogène sulfuré. Dans la liqueur débarrassée du sulfure d'étain, on précipite la base par l'ammoniaque. Cette précipitation exige certaines précautions pour conduire à un produit déterminé.

Les différents composés obtenus sont désignés, dans ce qui va suivre, par le radical qui représente la lettre R de la formule générale :

1. R est représenté par le phényle C^6H^5 .

La liqueur chaude débarrassée par filtration du sulfure d'étain, est refroidie. Sans concentration préalable, on y ajoute de l'ammoniaque étendue, peu à peu, de façon à éviter toute élévation de température. Quand le liquide est légèrement alcalin, on filtre rapidement le précipité, on l'essore à la trompe et le reprend par l'alcool bouillant. La solution alcoolique chaude laisse déposer par refroidissement des aiguilles brillantes fondant à 191° . L'alcool étendu d'eau et chaud abandonne en se refroidissant des écailles brillantes fondant à 191° . Ces cristaux sont solubles dans les acides. Traités en solution chlorhydrique par l'azotite de soude, ils se diazotent, puis se copulent avec les sulfonaphtols pour donner des matières colorantes; ils contiennent donc un groupe AzH^2 d'amine primaire. Séchés à 100° , ces cristaux ne perdent pas de poids et donnent les résultats suivants à l'analyse :



trouvé : C, 79.89; H, 5.34.

2. R est représenté par le radical p.-tolyle $C^6H^4 \cdot CH^3$.

En effectuant la précipitation ammoniacale avec les précautions indiquées ci-dessus, on obtient un produit cristallisant dans l'alcool étendu en écailles brillantes, fondant à 193° et répondant à la formule $C^{20}H^{17}Az^3$.

3. R est représenté par le radical $C^6H^4 \cdot CH^3$.

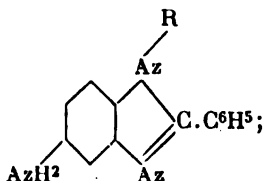
Le produit précipité par l'ammoniaque dans les mêmes conditions que précédemment, cristallise de l'alcool en longues aiguilles minces fondant à 145° , auxquelles la combustion assigne la formule $C^{20}H^{17}Az^3$.

4. R est représenté par le radical β -naphthyle $C^{10}H^7$.

La précipitation ammoniacale fournit un produit très soluble dans l'alcool étendu chaud. Cette solution laisse déposer par refroidissement de longues aiguilles filiformes fondant à 165-166°, mais se solidifiant presque aussitôt pour ne fondre ensuite qu'à 195°. D'autre part, le même produit fondant à 165-166°, repris par la benzine, fournit une substance grenue fondant à 195°. L'analyse de cette substance grenue fondant à 195° lui assigne la formule $C^{23}H^{17}Az^3$.

La réduction des composés pour lesquels R est représenté par les radicaux α -naphthyle et méthyle est à l'étude.

La combustion et les propriétés des produits de réduction décrits ci-dessus assignent à ces produits la formule générale



ils constituent un nouveau groupe d'amidines amidées. Ces amidines se diazotent et se copulent avec les sulfonaphtols, les amido-sulfonaphtols etc., pour donner des matières colorantes azoïques sur lesquelles je communiquerai prochainement.

A côté de cette classe d'amidines, j'ai obtenu, dans deux cas, des substances que les résultats de l'analyse permettent de considérer comme des hydrates des amidines correspondantes.

1 bis. R est représenté par le radical phényle C^6H^5 .

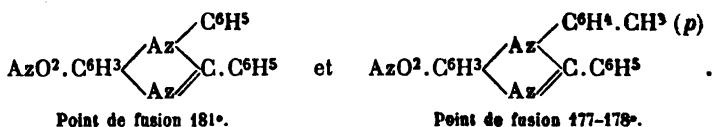
Si, avant d'effectuer la précipitation ammoniacale, on concentre à petit volume la solution débarrassée du sulfure d'étain, et qu'alors on précipite par un excès d'ammoniaque concentrée sans éviter l'élévation de température, on obtient un précipité volumineux, filtrant assez lentement et qui cristallise dans l'alcool étendu en aiguilles brillantes fondant à 172-173°. Le produit cristallisé se diazote et se copule avec les sulfonaphtols pour donner des matières colorantes; il contient donc un groupe AzH^2 d'amine primaire. La combustion donne les résultats suivants : C, 75.77; H, 5.39, qui correspondent très sensiblement à ceux que la théorie indique pour un hydrate à 1 molécule d'eau de l'amidine correspondante.

4 bis. R est représenté par le radical β -naphthyle $C^{10}H^7$.

Le produit fondant à 165-166°, obtenu par cristallisation dans

l'alcool étendu, donne à l'analyse les nombres : C, 80.42 ; H, 5.53, qui correspondent sensiblement à ceux calculés pour un hydrate à une 1/2 molécule d'eau de l'amidine correspondante.

Nitration des anhydrides. — On a fait réagir l'acide azotique fumant sur les deux anhydrides :



dans les conditions suivantes :

1 partie d'anhydride est dissoute dans 5 parties d'acide azotique fumant maintenu vers 5° environ. La dissolution étant complète, on l'abandonne à la température ordinaire pendant 20 h. On jette alors sur glace, filtre le précipité et le lave à l'eau froide jusqu'à neutralité des eaux de lavage, en s'aidant à la fin d'un peu de carbonate de soude. Le produit brut séché est repris par le solvant approprié.

1. R est représenté par le radical phényle C^6H^5 .

On obtient, en suivant les conditions ci-dessus, un produit qui, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente en écailles nacrées fondant à 220°. Le rendement en produit propre est peu satisfaisant. L'analyse donne les résultats suivants :

Calculé pour $(\text{AzO}^2)^2.\text{C}^{12}\text{H}^{12}\text{Az}^2$: C, 63.33 ; H, 3.33 — trouvé : C, 62.43 ; H, 3.53.

2. R est représenté par le radical p.-tolyle $\text{C}^6\text{H}^4.\text{CH}^3$.

Le produit brut fond après lavage et décantation à 100°, à la température de 191°. Cristallisé dans l'alcool chaud, il se présente en petites aiguilles fondant à 192°. Le rendement est presque théorique. La combustion donne les résultats :

Calculé pour $(\text{AzO}^2)^2.\text{C}^{20}\text{H}^{14}\text{Az}^2$: C, 64.17 ; H, 3.74 — trouvé : C, 64.32 ; H, 4.00.

Réduction des anhydrides dinitrés. — Les deux dérivés dinitrés obtenus précédemment ont été réduits de la même façon que les dérivés mononitrés correspondants.

1. R est représenté par le radical phényle C^6H^5 .

La liqueur de réduction, débarrassée de l'étain par l'hydrogène sulfuré, donne par addition d'ammoniaque un volumineux précipité, qui cristallise dans l'alcool étendu en longues aiguilles. Ces aiguilles, après avoir subi une fusion pâteuse vers 130°, se resolidifient et fondent alors nettement à 229-231°.

La petite quantité de substance obtenue n'a pas permis de pousser plus loin l'étude de ce corps.

2. R est représenté par le radical p.-tolyle $C^6H^4.CH^3$.

Le produit brut obtenu par précipitation ammoniacale cristallise dans l'alcool étendu en grains cristallins brillants, de couleur rose, fondant nettement vers 213° . Ce produit se diazote et se copule avec les sulfonaphtols pour donner des matières colorantes.

Calculé pour $(AzH^3)^2.C^{10}H^{14}.Az^2$: C, 76.43 ; H, 5.73 — trouvé : C, 76.90 ; H, 5.95. L'étude de ces différents composés continue.

En particulier, nous communiquerons prochainement sur les propriétés tinctoriales des matières colorantes azoïques, obtenues à l'aide des produits de réduction décrits dans ce mémoire.

(Travaux faits aux laboratoires de technologie, d'études et de recherches de l'École municipale de physique et de chimie de Paris.)

N° 183. — Synthèses au moyen du tétrachlorure d'orthophtalyle fondant à 88° (I). Préparation de la diphenylanthrone; par MM. A. HALLER et A. GUYOT.

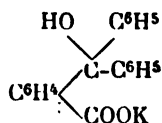
Ces recherches ont eu comme point de départ la préparation du vert phtalique de M. O. Fischer (1). Ayant essayé de préparer ce vert par la méthode de l'auteur, en faisant agir le chlorure de phtalyle en présence du chlorure de zinc sur la diméthylaniline, nous n'avons jamais obtenu que des traces de ce colorant. Nous en avons conclu que sa formation pouvait bien être due à la présence, dans le dichlorure de phtalyle, d'un autre corps que ce chlorure. Pour arriver à résoudre la question, nous nous sommes adressés à un corps plus simple que la diméthylaniline et avons repris l'étude de la réaction du dichlorure de phtalyle du commerce sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

En opérant exactement comme l'indique M. Baeyer (2) pour la préparation du diphenylphtalide, qui est le produit principal de la réaction du chlorure de phtalyle sur le benzène en présence de Al^3Cl^6 , nous avons constamment observé la formation, en très faible quantité, d'un produit secondaire qu'on arrive facilement à isoler par le procédé suivant : la matière brute obtenue dans la condensation est d'abord purifiée par quelques cristallisations dans l'alcool, puis saponifiée en solution alcoolique par la potasse en léger excès.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 206, p. 112.

(2) *Ibid.*, t. 202, p. 50.

On étend ensuite la liqueur alcaline de 3 à 4 fois son volume d'eau, en maintenant le mélange vers 60°. Dans ces conditions le diphenylphthalida reste dissous sous la forme de diphenylcarbinol-o.-carbonate de potassium

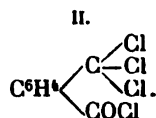
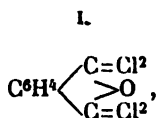


tandis que le nouveau composé, *qui n'est pas saponifiable*, se précipite en petits cristaux, d'un blanc sale, qu'on purifie par des cristallisations répétées dans l'acide acétique cristallisable et bouillant. On obtient ainsi, par refroidissement, de belles aiguilles blanches, brillantes, fondant à 192° et répondant à la formule $\text{C}^{26}\text{H}^{18}\text{O}$. L'analyse a en effet donné les nombres suivants. Trouvé : (I) C, 90.39; H, 5.37 — (II) C, 89.91; H, 5.46 — calc. pour $\text{C}^{26}\text{H}^{18}\text{O}$: C, 90.17; H, 5.20.

Le faible rendement obtenu, nous le répétons (moins de 10/100 du poids du dichlorure mis en œuvre), nous a conduits à penser que la formation de ce corps pouvait être due à la présence, dans le dichlorure employé, de petites quantités de tétrachlorure de phtalyle, composés qui, ainsi qu'on le sait, possèdent un point d'ébullition se rapprochant de celui du dichlorure.

Nous fûmes ainsi amenés à faire réagir le tétrachlorure de phtalyle sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium.

Le tétrachlorure existe sous deux modifications dont l'une fond à 88° et l'autre à 48°. Ces deux composés se forment simultanément dans l'action du perchlorure sur le dichlorure de phtalyle. On admet que l'un de ces tétrachlorures possède la formule symétrique I et l'autre la formule dissymétrique II :



On ne donne toutefois aucune preuve à l'appui de cette manière de voir et on ne précise pas auquel des deux tétrachlorures revient la formule dissymétrique. Nous verrons dans la suite que nous sommes autorisés à attribuer cette dernière formule au chlorure fondant à 88°.

La condensation a été effectuée avec du benzène pur, débarrassé du thiophène au moyen du traitement au chlorure d'aluminium préconisé par l'un de nous et M. Michel (1), et a été conduite de la façon suivante :

On dissout 1 partie de tétrachlorure de phtalyle dans 4 parties de benzène et l'on ajoute, peu à peu, à la dissolution maintenue à 40°, 3,5 parties de chlorure d'aluminium anhydre; on chauffe pendant une heure environ et on reprend le liquide coloré par de l'eau. La solution benzénique, qui s'est partiellement décolorée au contact de l'eau, est décantée puis lavée avec une lessive de soude caustique, enfin séchée sur du chlorure de calcium. Par évaporation elle laisse déposer le composé $C^{26}H^{18}O$ en gros prismes, fortement colorés, qu'on purifie facilement par des traitements au charbon animal de sa solution dans l'acide acétique concentré et bouillant. Une série de ces traitements fournit enfin un produit blanc, fondant à 192°, identique par toutes ses propriétés, avec celui qui se forme en petites quantités dans la réaction du dichlorure de phtalyle sur le benzène.

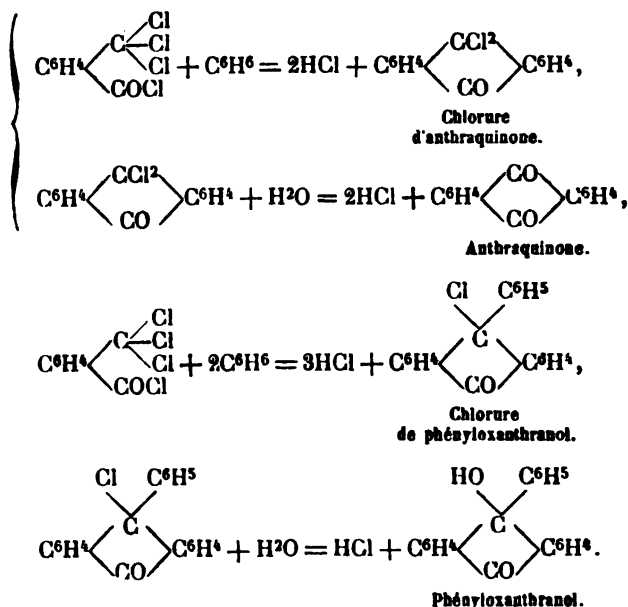
En employant de la benzine cristallisable du commerce, le rendement ne dépasse pas 40 0/0 du rendement théorique; en opérant avec un benzène purifié au chlorure d'aluminium, il est beaucoup plus élevé sans cependant atteindre le rendement théorique.

Nous avons constaté en outre que cette condensation s'effectuait en plusieurs phases : si l'on arrête l'opération longtemps avant d'avoir épuisé l'action du chlorure d'aluminium sur le mélange, le produit de la réaction traité par l'eau est constitué par de l'*anthraquinone*; une condensation plus avancée, c'est-à-dire effectuée en mettant en œuvre une quantité plus considérable de chlorure d'aluminium, détermine la formation de *phényloxanthranol*; enfin le composé $C^{26}H^{18}O$ apparaît en dernière phase, lorsque la quantité de chlorure d'aluminium est suffisante pour produire une réaction complète.

De la nature des composés intermédiaires formés dans ces réactions, à moins d'invoquer des transpositions moléculaires, nous pouvons donc conclure à la dissymétrie du tétrachlorure de phtalyle fondant à 88°, car des deux formules de constitution proposées pour ce dérivé, et entre lesquelles aucune réaction n'avait jusqu'aujourd'hui permis de décider, la formule dissymétrique seule rend

(1) A. HALLER et MICHEL, *Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 390 et 1065.

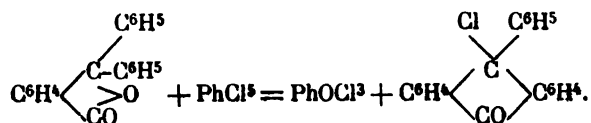
compte de la formation de ces dérivés anthracéniques :



On voit ensuite à la seule inspection de ces équations que les vrais intermédiaires dans la préparation du composé $\text{C}^{26}\text{H}^{18}\text{O}$ sont les chlorures d'anthraquinone et de phényloxanthranol, l'anthraquinone et le phényloxanthranol isolés et caractérisés par nous n'étant que les produits de décomposition par l'eau de ces chlorures. Par conséquent nous devons pouvoir reproduire le composé $\text{C}^{26}\text{H}^{18}\text{O}$ par condensation de ces chlorures avec le benzène en présence du chlorure d'aluminium. Cette vérification de notre hypothèse permettait en outre de fixer définitivement la formule de constitution de la diphenylanthrone. L'expérience a justifié ces prévisions.

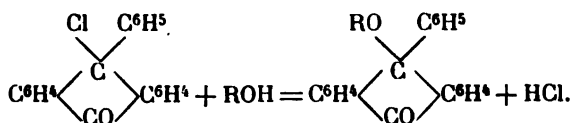
Préparation de la diphenylanthrone en partant du chlorure de phényloxanthranol. — Ce chlorure, qui nous a servi pour ces recherches, ne nous semblait pas connu à l'époque où nous les avons effectuées. Nous l'avons obtenu en chauffant vers 140° molécules égales de diphenylphthalide et de perchlorure de phosphore. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, il distille de l'oxychlorure de phosphore et il reste dans le ballon une masse visqueuse qui cristallise dans le benzène en gros prismes incolores

et transparents fondant à 164°. L'équation suivante rend compte de la formation de ce chlorure :

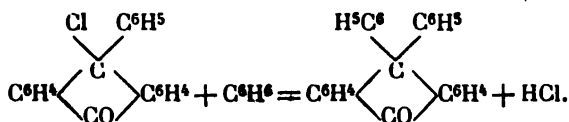


On obtient environ 60 0/0 de rendement théorique.

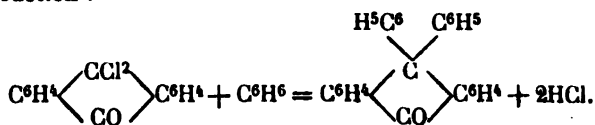
Ce chlorure est difficilement altérable par l'eau, qui ne le décompose qu'à chaud et sous pression, en donnant quantitativement de l'acide chlorhydrique et du phényloxanthranol. Il réagit sur les alcools en donnant les éthers correspondants :



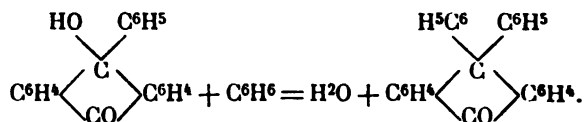
Si l'on chauffe à 50° une solution benzénique de chlorure de phényloxanthranol avec du chlorure d'aluminium, on obtient, après un traitement à l'eau et une série de cristallisations dans l'acide acétique concentré et bouillant, la diphénylanthrone avec tous ses caractères spécifiques. La formation de ce dérivé peut se traduire par l'équation :



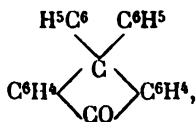
Préparation de la diphénylanthrone en partant du dichlorure d'antraquinone non symétrique. — Cette préparation a été conduite comme celle qui précède en traitant une dissolution de dichlorure d'antraquinone ou de dichloranthrone dans le benzène par du chlorure d'aluminium. On isole le dérivé comme ci-dessus et on le purifie par cristallisation dans l'acide acétique concentré. Dans cette opération la diphénylanthrone prend naissance en vertu de la réaction :



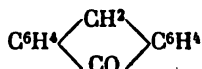
Préparation de la diphenylantrone au moyen du phényloxanthranol. — M. Baeyer (1) a signalé, sans le décrire, un produit qu'il a obtenu en condensant une solution de phényloxanthranol dans le benzène par de l'acide sulfurique concentré. Dans le but de nous assurer si ce composé n'était pas identique avec celui préparé par les procédés que nous venons d'énumérer, nous avons répété l'expérience de M. Baeyer et avons pu isoler de petites quantités d'un composé présentant toutes les propriétés extérieures et le même point de fusion que notre propre dérivé; le rendement était toutefois trop faible et la quantité de produit isolé trop petite pour qu'il nous fût possible de faire une analyse. Ce corps s'est sans aucun doute formé suivant la réaction :



Tous ces modes de formation du composé $\text{C}^{20}\text{H}^{18}\text{O}$ lui assignent, de la façon la plus nette, la formule de constitution suivante :



et nous permettent de l'envisager comme de la diphenylantrone, l'antrone étant le composé hypothétique



dont M. Goldmann (2), MM. Liebermann et Luidemann (3), et M. Hallgarten (4) nous ont déjà fait connaître un certain nombre de produits de substitution alcoylés, qu'ils ont d'ailleurs obtenus par une toute autre voie.

Propriétés de la diphenylantrone. — Quel que soit son mode de préparation, la diphenylantrone se dépose de ses solutions dans l'acide cristallisable en belles aiguilles incolores, brillantes, fondant à 192° ; le benzène l'abandonne par évaporation en gros prismes transparents, présentant de nombreuses facettes.

(1) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 202, p. 65.

(2) *D. ch. G.*, t. 21, p. 1176.

(3) *Ibid.*, t. 13, p. 1586; t. 14, p. 470.

(4) *Ibid.*, t. 21, p. 2508.

Elle est insoluble dans l'eau, très peu soluble, même à chaud, dans l'alcool, l'éther et la ligroïne. Ses meilleurs dissolvants sont le benzène, le chloroforme et l'acide acétique cristallisable bouillant.

Le poids moléculaire de ce composé, déterminé par la méthode cryoscopique, a donné des chiffres variant avec la concentration entre 320 et 325, le poids moléculaire théorique étant 346.

Bien que contenant un groupe cétonique, la diphénylanthrone ne se combine ni avec la phénylhydrazine ni avec l'hydroxylamine.

Combinaison de la diphénylanthrone avec le nitrobenzène $C^{10}H^{18}O + \frac{1}{2}C^6H^5AzO^2$. Si l'on dissout à chaud la diphénylanthrone dans le nitrobenzène, on obtient par refroidissement de grosses tables transparentes, d'un jaune pâle, souvent très volumineuses et très régulières, qui sont une combinaison moléculaire de la diphénylanthrone avec ce dissolvant.

Pour l'analyser, on broie le produit et on le dessèche entre des doubles de papier à filtre, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que le nitrobenzène.

Les dosages effectués ont donné les résultats suivants. Trouvé : C, 85.33; H, 5.11; Az, 1.83; perte à 100°, 15.29, 14.99, 14.98, 15.17 — calculé pour $C^{10}H^{18}O + \frac{1}{2}C^6H^5AzO^2$: C, 85.39; H, 5.03; Az, 1.71; perte à 100°, 15.09.

La perte à 100° a été déterminée de la façon suivante : dans une capsule de platine tarée on introduit un poids connu de la substance et on la chauffe ensuite au bain marie, en ayant soin de l'humecter de temps à autre avec de l'alcool. On évapore à siccité, on pèse et on répète ce traitement jusqu'à ce que la capsule ne change plus de poids.

En résumé il résulte de nos recherches :

1° Que le composé $C^{10}H^{18}O$ obtenu par les différents procédés énumérés peut être considéré comme de la diphénylanthrone.

2° Que la constitution de ce corps étant établie, on est autorisé à attribuer au tétrachlorure de phtalyle fondant à 88° un schéma qui en fait une molécule dissymétrique, c'est-à-dire un dérivé o.-chlorocarbonylé du phénylchloroforme.

3° Que le dichlorure de phtalyle du commerce renferme plus ou moins de tétrachlorure de phtalyle.

Nous continuons cette étude et dans un prochain mémoire l'un de nous décrira un certain nombre d'homologues de la diphénylanthrone dont les modes de formation viennent à l'appui de ces premières conclusions.

(Institut chimique de la Faculté des sciences de Nancy.)

**N° 184. — Sur le titrage des liqueurs d'acide sulfurique ;
par MM. Félix MARBOUTIN et A. PÉCOUL.**

M. Weinig a proposé de titrer les liqueurs d'acide sulfurique en versant une quantité suffisante d'ammoniaque pur dans la prise d'essai, le résidu de l'évaporation dans une étuve à 115° donnant le poids de sulfate d'ammoniaque qui correspond à cette prise d'essai.

M. Shiver (1) a trouvé que les nombres ainsi obtenus sont trop faibles, par suite de la décomposition du sulfate d'ammoniaque, et il conseille de reprendre le résidu de l'évaporation par une petite quantité d'ammoniaque fort, de faire évaporer de nouveau au bain-marie et de terminer ensuite la dessiccation dans l'étuve à 120°.

Nous nous sommes proposé de vérifier ces résultats pour des liqueurs sulfuriques N/20.

Une dessiccation à 120° nous a conduits à des chiffres trop faibles et assez variables.

PRISE D'ESSAI.	POIDS de sulfate d'ammoniaque.	ACIDE SULFURIQUE PAR LITRE :	
		trouvé.	réel.
100 cent. cubes	347,3 ^{mgr}	2104,8 ^{mgr}	2111,1 ^{mgr}
100 —	342,2	2073,9	2083,0
100 —	343,1	2079,4	2083,8

Malgré les écarts que nous avons constatés, le dosage se fait encore assez facilement avec une approximation de 1/100 environ. Quant à la perte de poids, elle est due à une décomposition partielle du sulfate d'ammoniaque pendant l'évaporation, avec départ d'ammoniaque mis en évidence par l'acidité que prend la liqueur.

Pour déterminer les conditions dans lesquelles on éviterait cette cause d'erreur, nous avons fait l'expérience suivante :

Une capsule contenant 100 cc. de liqueur sulfurique additionnée

(1) SHIVER, *Chem. Soc.*, 1895, p. 351.

d'un excès d'ammoniaque a été portée successivement de 65 à 120°; le poids du résidu a été consigné dans le tableau suivant :

A 65° au bout de 48 heures (temps nécessaire à l'évaporation) ..	343,5 ^{mgr}
Ce résidu porté à 70° pendant 20 heures	343,5
— 75 —	343,7
— 80 —	343,6
— 85 —	344,2
— 90 —	345,4
— 95 —	346,2
— 100 —	345,2
— 110 —	344,8
— 120 —	343,3

L'acide sulfurique employé était tel que le poids de sulfate d'ammoniaque qui devait se trouver théoriquement dans la capsule était de 343^{mgr},6.

On voit donc que de 65 à 80° le sulfate d'ammoniaque ne perd pas de poids et correspond au chiffre théorique, mais qu'à partir de 85° son poids augmente jusque vers 100°, puis diminue lorsque la température monte.

Cet accroissement de poids vers 85° a été constaté dans toutes nos expériences et ne saurait être mis en doute ; nous nous sommes assurés qu'il était toujours accompagné d'une réaction fortement acide au tournesol en dissolvant le résidu. Cette anomalie paraît donc provenir de l'acide sulfurique libre, moins volatil que l'ammoniaque, qui restant dans la capsule absorberait de l'eau en assez forte proportion. Nous nous proposons d'étudier tout spécialement ce phénomène.

(Travail fait à l'Observatoire municipal de Montsouris, Service Chimique.)

N° 185. — Sur la séparation électrolytique du nickel et du cobalt d'avec le fer. Application au dosage du nickel dans les aciers ; par M. O. DUCRU.

I. — La séparation rigoureuse du nickel et du cobalt d'avec de grandes quantités de fer présente des difficultés assez notables et le grand nombre de méthodes publiées jusqu'à ce jour montre qu'aucune solution n'est réellement satisfaisante.

La principale difficulté vient de ce que le composé ferrique (hydrate, acétate basique, etc., etc...) entraîne toujours une proportion considérable des autres métaux en présence (Ni, Co, Mn, Cu, etc...) ; pour obtenir une séparation rigoureuse, on est dès

lors amené à multiplier les précipitations, qui, en outre du temps qu'elles exigent, conduisent à des volumes de liquides tout à fait incommodes.

II. — Depuis quelques années, grâce à leurs propriétés spéciales, les aciers au nickel ont pris dans l'industrie une place importante. Une méthode rapide et précise pour la détermination du nickel dans ces alliages présente donc un certain intérêt. Dans sa magistrale étude sur les *Méthodes d'analyse des fers, des fontes et des aciers*, rédigée à la demande de la Commission des méthodes d'essai des matériaux de construction, M. A. Carnot donne, pour cette détermination, la préférence à la méthode de Rothe. Cette méthode, imaginée également en France par M. Hanriot, repose, comme on le sait, sur la séparation au moyen de l'éther du chlorure ferrique en solution acide. Dernièrement M. Pinuera a modifié ce mode de séparation et emploie, à basse température de l'éther saturé d'acide chlorhydrique (1).

III. — Il est facile d'arriver au même résultat au moyen de l'électrolyse, en s'appuyant sur la remarque suivante : si l'on précipite par l'ammoniaque en excès une solution ferrique contenant par exemple du nickel, une partie de ce métal reste en dissolution, tandis qu'une proportion notable est entraînée par l'hydrate ferrique (2). Toutefois, si l'on soumet à l'électrolyse la liqueur ammoniacale tenant en suspension le précipité, on peut obtenir sur la cathode le dépôt intégral du nickel. La séparation n'est pas absolument rigoureuse, car presque toujours une très petite quantité de fer se dépose également sur la cathode ; mais dans des conditions convenables, cette quantité est à peu près constante : elle oscille aux environs de 1 ou 2 mgr., alors que le fer en présence peut atteindre 400 ou 500 mgr. Pour des expériences précises, il est donc nécessaire de faire une correction au poids du métal déposé, ce qui se fait très facilement par dissolution dans l'acide chlorhydrique, et après peroxydation, précipitation par l'ammoniaque.

IV. — L'emploi de la solution nitrique, qui, dans des conditions analogues, a permis à M. Riche (3) de séparer le cuivre du fer, présente certains inconvénients. Il en est de même de la solution chlorhydrique. On obtient de bons résultats en opérant sur la solu-

(1) M. E. PINUERA, *Comptes rendus*, 1897, t. 124, p. 121.

(2) Cette proportion s'élevait à 27 C/0 pour le nickel, à 48 0/0 pour le cobalt, dans les expériences rapportées par Baumhauer (*Arch. néerlandaises*, 1870, t. 6) ; elle peut dans certains cas être encore plus considérable.

(3) *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 43, p. 528; 1878.

tion sulfurique, additionnée de sulfate d'ammoniaque. Voici le mode opératoire :

La solution contenant le nickel et le fer au maximum, additionnée, s'il y a lieu, d'un léger excès d'acide sulfurique, est évaporée à sec. On reprend par le moins d'eau possible, on ajoute 5 à 10 gr. de sulfate d'ammoniaque et l'on chauffe jusqu'à l'obtention d'une liqueur limpide. Cette liqueur est versée, en agitant, dans le creuset de l'appareil de M. Riche, dans lequel on a placé 60 à 70 cc. d'ammoniaque concentrée. On procède alors à l'électrolyse.

On emploie comme source d'électricité deux ou trois accumulateurs montés en tension, de manière à régler entre 1^a,5 et 2^a,5 environ l'intensité du courant de début (1). Dans ces conditions, en moins de 4 heures, le nickel est entièrement déposé.

V. — La méthode a été contrôlée au moyen de solutions titrées de fer et de nickel ; voici quelques-uns des résultats obtenus :

	Fer.	Ni ajouté.	Métal déposé.	Correction (fer).	Ni retrouvé.	Différence.
	mgr	mgr	mgr	mgr	mgr	mgr
N° 1.....	404,2	29,8	30,8	1,0	29,8	0,0
N° 2.....	269,5	74,6	75,9	1,3	74,6	0,0
N° 3.....	269,5	149,2	150,1	0,8	149,3	+ 0,1

Le même procédé s'applique également au cobalt.

	Fer.	Co ajouté.	Métal déposé.	Correction (fer).	Co retrouvé.	Différence.
	mgr	mgr	mgr	mgr	mgr	mgr
N° 4.....	404,2	62,5	63,4	1,9	61,5	- 1,0

VI. *Dosage du nickel dans les aciers.* — On attaque 250 à 300 mgr. par l'eau régale, dans une capsule de porcelaine. L'attaque terminée, on ajoute 1 cc. d'acide sulfurique et on évapore à production de fumées blanches. On continue ensuite comme ci-dessus. Voici les résultats obtenus dans l'analyse d'une série d'aciers dont la teneur en nickel variait de 1 à 50 0/0 :

(1) Soit 25 à 45 milliampères environ par centimètre carré pour la partie utile de la cathode, en supposant, comme première approximation, la densité du courant uniforme.

	Teneur approxima- tive p. 100.	Prise d'essai.	Métal déposé.	Teneur approchée p. 100.	Correction.	Teneur corrigée p. 100	Teneur vraie p. 100.
		mgr	mgr		mgr		
N° 5.....	1	256,5	3,1	1.21	0,35	1.07	1.00
N° 6.....	10	434,0	44,1	10.16	0,70	10.00	10.00
N° 7.....	20	297,5	59,7	30.10	1,10	19.75	20.00
N° 8.....	25	295,9	76,6	25.95	0,50	25.75	25.35
N° 9.....	50	230,7	114,8	49.80	0,35	49.40	49.57

Les résultats inscrits dans la colonne *teneur vraie* ont été obtenus par une série de précipitations par l'ammoniaque en grand excès jusqu'à ce que les solutions ne donnent plus la réaction du nickel par le sulfocarbonate de potassium; on opérait sur 1 gramme de métal. Il faut quatre ou cinq précipitations pour obtenir une séparation complète. Les solutions ammoniacales étaient réunies, évaporées et précipitées à l'ébullition par la soude caustique; le nickel était ensuite dosé électriquement par la méthode de Fresenius et Bergmann.

L'examen du tableau montre que, dans la pratique industrielle, il sera le plus souvent inutile de faire la correction; on obtiendra une approximation suffisante en comptant comme nickel le poids total du métal déposé; les résultats ainsi obtenus, inscrits dans la colonne *teneur approchée* sont exacts à moins de 0,5 0/0 près (1).

La détermination du nickel dans un acier à teneur quelconque peut ainsi s'effectuer en quelques heures.

VII. — L'expérience montre qu'il est inutile de séparer le silicium et le carbone; les petites quantités de manganèse (2) et de phosphore que renferment les aciers, non plus que la présence du chrome (3), n'empêchent pas l'emploi de la méthode, mais on retrouve à peu près constamment sur la cathode des traces de manganèse avec celles de fer. Pour obtenir une correction exacte, on précipite à la fois les deux métaux, en ajoutant, comme l'a indiqué M. A. Carnot, un peu d'eau oxygénée à la solution du métal déposé, sursaturant par l'ammoniaque et portant à l'ébullition. Comme les coefficients de transformation $\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,700$

(1) Le cobalt, s'il en existe, est ainsi compté comme nickel, suivant l'usage industriel; la petite quantité de cuivre (1 à 2 millièmes) que renferment généralement les aciers au nickel est sans influence.

(2) L'acier indiqué sous le n° 6 a donné : Mn, 0.52; Ph, traces.

(3) L'acier porté sous le n° 7 contenait 2.80 0/0 de chrome.

et $\frac{\text{Mn}}{\text{Mn}^3\text{O}^4} = 0,721$ sont assez voisins, on ne commet par d'erreur appréciable en appliquant l'un quelconque d'entre eux à un poids d'oxydes d'environ 2 mgr. C'est ainsi qu'ont été obtenus les nombres de la colonne *correction*.

VIII. — Il est naturel de penser que les minimales quantités de fer retrouvées sur la cathode sont dues à la réduction à son contact de l'hydrate ferrique en hydrate ferreux, soluble dans l'ammoniaque. Cependant on n'obtient aucun dépôt en électrolysant, dans les conditions indiquées, de l'hydrate ferrique seul. De plus, des électrolyses poursuivies pendant quatre heures ou seize heures ont donné les mêmes résultats.

D'autre part, si l'on additionne la solution ferrique de quantités notables de manganèse ou d'acide phosphorique, la proportion de fer déposé augmente considérablement et la méthode cesse d'être applicable. Il était donc permis d'incriminer les traces de manganèse que contiennent presque toujours les solutions ferriques : la manganèse changeant avec facilité d'état d'oxydation, principalement au voisinage des électrodes, aurait pu ramener à l'état ferreux un peu d'hydrate ferrique. Pour trancher la question, une solution ferrique a été préparée en décomposant par l'acide sulfurique du ferrocyanure de potassium purifié par cristallisation et précipitant le fer à l'état de sulfure : cette solution était parfaitement exempte de manganèse et d'acide phosphorique. C'est avec elle qu'ont été exécutées les expériences 1°, 2°, 3°, 4° ci-dessus, qui toutes ont donné un peu de fer.

Il est donc probable que la présence de traces de fer sur la cathode est due à une action secondaire de l'électrolyse, action qu'il sera peut-être possible par la suite d'élucider et d'éviter complètement.

IX. — Il y a lieu aussi de remarquer que, quoique en très minime proportion, le fer déposé sur la cathode se trouve à deux états différents : en dissolvant le métal déposé sur la cathode par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, on obtient une solution qui renferme des traces de fer. D'autre part, il subsiste un très faible résidu noir qui ne s'attaque pas par l'acide chlorhydrique, même concentré, mais qui se dissout à l'ébullition, lorsqu'on ajoute un peu d'acide azotique. La solution dans l'eau régale de ce résidu noir donne les réactions des sels ferriques. La faible quantité que j'ai pu en obtenir (environ 0^{mgr}, 4 au maximum) ne m'a pas permis d'en pousser plus loin l'étude.

J'ai enfin constaté qu'il suffit d'une très faible proportion d'acide

chromique dans une solution ammoniacale de nickel pour empêcher le dépôt électrolytique du métal, qu'il y ait ou non du fer en présence. Je me propose de revenir ultérieurement sur ce point.

N° 186. — Analyse des bronzes et des laitons par voie électrolytique ; par M. A. HOLLARD.

I. — Bronzes.

La présente méthode permet de doser d'une façon rigoureuse le cuivre, le zinc et l'étain entrant dans la composition des divers bronzes.

Dosage du cuivre (électrolyse en solution acide). — 5 gr. de l'alliage sont attaqués dans un verre de Bohême par un mélange de 25 cc. d'acide nitrique à 36° B. et 15 cc. d'acide sulfurique concentré (1). En présence d'une aussi grande proportion d'acide sulfurique, l'étain se dissout, au moins en partie (2). On étend à 350 cc. et on chauffe le liquide à une température voisine de l'ébullition, en le maintenant à cette température jusqu'à ce que la partie insoluble, qui contient l'étain, se soit bien rassemblée au fond du vase. Dans ces conditions, on obtient une liqueur parfaitement claire dans laquelle on peut plonger, sans troubler celle-ci, le cône et la spirale de platine servant d'électrodes. On suivra, pour la marche de l'électrolyse, les indications que nous avons données dans une précédente note (3).

Dosage de l'étain (électrolyse en solution chlorhydrique, additionnée d'oxalate d'ammonium) (4). — Le liquide exempt de cuivre est évaporé au bain de sable jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes d'acide sulfurique. On reprend par de l'acide chlorhydrique et de l'eau et on précipite l'étain par un courant d'hydrogène sul-

(1) On suivra les procédés opératoires que nous avons indiqués dans une précédente note (*C. R.*, t. 123, p. 1003).

(2) Si l'on désire opérer sur un poids d'alliage différent de 5 gr., on prendra les quantités d'acide suivantes :

Pour 1 ^{re} d'alliage	20 ^{re} d'ac. nitrique à 36° B.	et 6 ^{re} d'ac. sulfurique concentré.
— 2	— 21	— 8
— 10	— 30	— 20

(3) Voir *Comptes rendus*, t. 123, p. 1003.

(4) L'emploi de l'oxalate d'ammonium pour l'électrolyse de l'étain a déjà été indiqué par M. Classen; mais cet auteur recommande d'opérer en solution aussi neutre que possible : nous avons reconnu que dans ces conditions, le bain peut se troubler pendant l'électrolyse par des combinaisons insolubles d'étain.

furé dans les conditions ordinaires. Le sulfure d'étain, lavé comme d'habitude avec une dissolution concentrée de chlorure de sodium, est dissous dans du sulfhydrate jaune d'ammoniaque et cette solution est évaporée à sec au bain-marie. Le résidu obtenu est attaqué par 9 gr. de chlorate de potasse en dissolution dans l'eau et un excès d'acide chlorhydrique. La solution d'étain ainsi obtenue est évaporée de nouveau à sec au bain-marie et le résidu repris par 30 cc. d'acide chlorhydrique pur ordinaire et de l'eau. On filtre cette nouvelle solution et on y fait dissoudre 30 gr. d'oxalate d'ammonium pur; enfin on l'électrolyse après l'avoir étendue à 350 cc. et l'avoir chauffée à 90° environ. Le courant employé est de 0,7 ampères. Au bout de 12 heures, le dépôt est généralement complet. Les électrodes que nous employons sont toujours le cône et la spirale que nous avons décrits dans une précédente note (*C. R.*, t. 123, p. 1003). Le dosage est tout à fait exact et les dépôts très adhérents (3).

Dosage du zinc (par électrolyse) (1). — La liqueur exempte de cuivre et d'étain est débarrassée par la chaleur de tout l'hydrogène sulfuré dissous, puis est évaporée au bain de sable jusqu'à ce qu'il ne reste plus que quelques gouttes d'acide sulfurique. On reprend par l'eau le sulfate de zinc ainsi formé; on le neutralise par l'ammoniaque et on ajoute à la dissolution 15 cc. de citrate d'ammoniaque au 1/10; 9^{cc},4 d'acide acétique cristallisable et de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation (soit 13^{cc},8 d'acétate d'ammoniaque sec), enfin 3 cc. d'acide acétique cristallisable. On étend à 350 cc. Le bain ainsi obtenu contient, outre le zinc à l'état de sulfate, de l'acétate d'ammoniaque, du citrate d'ammoniaque et de l'acide acétique (2). On soumet ce bain à un courant de 0,6 ampères pendant 12 heures environ. Au bout de ce temps, tout le zinc s'est déposé sur le cône en dépôt très adhérent. Le dosage est tout à fait exact (3).

(1) On retrouvera dans ce procédé de dosage quelques éléments de la méthode de M. Richo (*C. R.*, t. 135, p. 226).

(2) Ainsi que du sulfate de soude provenant du chlorure de sodium contenu dans les eaux qui ont servi à laver le sulfure d'étain; ce sulfate de soude ne gêne pas l'électrolyse.

(3) Pour avoir des dépôts complets et adhérents, il est nécessaire de dépolir la surface des cônes servant d'électrodes. Voici le procédé que nous employons à cet effet: nous recouvrons le cône d'une petite couche de zinc par le procédé électrolytique indiqué dans la présente note; le cône est ensuite privé de son zinc par immersion dans de l'acide nitrique, enfin plongé dans du bisulfate de potasse fondu. On répète cette opération jusqu'à ce que le cône ait complètement perdu son poli.

Le zinc déposé dans ces conditions peut très facilement être retiré du cône par simple immersion dans de l'acide nitrique, à la température ordinaire.

Si le bronze contient du fer, celui-ci se dépose au moins en partie avec le zinc ; on retranche alors du poids du zinc trouvé celui du fer entraîné qu'on dose facilement par le permanganate de potasse (1).

Le *plomb* que l'on rencontre souvent dans les bronzes est dosé par électrolyse, en solution nitrique sur une nouvelle prise de l'alliage, comme nous l'avons indiqué précédemment, (voir *Comptes rendus*, t. 123, p. 1063). Il n'est pas nécessaire de filtrer le bioxyde d'étain, qui résulte de l'attaque de l'alliage par l'acide nitrique ; en chauffant le liquide presque à l'ébullition pendant un certain temps, puis en le laissant refroidir, le bioxyde d'étain se rassemble très bien au fond du vase et ne gêne pas le dépôt électrolytique du plomb.

II. — *Laitons.*

Le *dosage du cuivre* se fait d'après les indications données à propos de l'analyse du cuivre industriel (*C. R.*, t. 123, p. 1003).

Le *dosage du zinc et des impuretés* s'effectue suivant les procédés indiqués plus haut.

N° 187. — Sur le dosage de la matière organique contenue dans l'eau, au moyen du permanganate de potasse ; par MM. Félix MARBOUTIN et Michel FRANCK.

Nous avons estimé la quantité de matière organique en solution dans les eaux de la région parisienne au moyen de deux procédés ; le procédé Albert-Lévy en usage en France, le procédé Forchammer utilisé en Angleterre. Ces deux procédés de dosage donnent des nombres très différents pour une même eau.

TABLEAU

(1) Nous avons observé que le fer peut se déposer, au fond du vase, pendant l'électrolyse, à l'état de sel basique, si le courant dépasse 0,6 ampère ou encore si l'on fait passer le courant avec une intensité de 0,6 ampère pendant très longtemps.

Milligrammes d'oxygène empruntés au permanganate de potassium pour estimer la matière organique (par litre).

	D'après le procédé de M. Albert-Lévy.	D'après le procédé Forchhammer modifié par Franckland.
	mgr	mgr
Seine à Cholsy-le-Roi	2,92	1,53
Seine à Ivry	3,00	1,66
Seine à Austerlitz	2,60	1,27
Seine à Argenteuil	2,43	1,26
Marne à Neuilly	1,22	0,69
Marne à Saint-Maur	1,13	0,56
Oureq au bassin de la Villette	1,46	0,82
Avre réservoir de la rue Villejust	0,21	0,08
Drain d'Épinay (Gennevilliers)	1,13	0,39
Drain des Grésillons (Gennevilliers)	1,05	0,36
Drain de Gareune (Achères)	0,65	0,24

Ce tableau montre que, pour les eaux de rivière, le procédé français donne des nombres doubles de ceux que donne le procédé anglais ; tandis que, pour certaines eaux de source et de drainage, les nombres sont triples.

Il peut être intéressant de rapprocher de ce fait les tableaux dressés en France et en Angleterre pour la classification des eaux par l'estimation des matières organiques.

Milligrammes d'oxygène empruntés au permanganate de potassium pour estimer la matière organique (par litre).

NATURE DE L'EAU.	France, d'après le comité consultatif d'hygiène (procédé de M. Albert-Lévy).	Angleterre, d'après Franckland (procédé Forchhammer).	
		Eaux de surfaces incultes.	Eaux de surfaces autres que celles de surfaces incultes.
	mgr	mgr	mgr
Très pure.....	moins de 1,0	moins de 1,0	Moins de 0,5
Pureté moyenne.....	de 1,0 à 2,0	de 1,0 à 3,0	de 0,5 à 1,5
Suspecte.....	de 3,0 à 4,0	de 3,0 à 4,0	de 1,5 à 2,0
Impure.....	Plus de 4,0	Plus de 4,0	Plus de 2,0

Les eaux de rivière seraient donc classées dans les mêmes catégories en France et en Angleterre, malgré la divergence des résultats ; mais il n'en serait pas toujours de même pour les eaux de source ou de drainage.

En France, le Comité consultatif d'hygiène n'a pas cru devoir faire une différence entre les eaux provenant de surfaces incultes et celles qui n'en proviennent pas, et l'on voit qu'il est plus exigeant qu'en Angleterre pour les eaux de source ou de drainage.

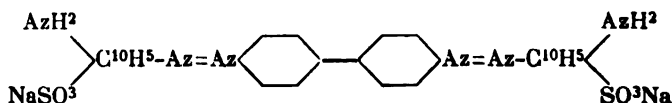
(Travail fait à l'Observatoire municipal de Montsouris, Service Chimique.)

N° 188. — Sur un point de la théorie de la teinture ;
par **M. Léo VIGNON.**

Dans des recherches antérieures (1), j'ai montré le rôle des forces chimiques dans les phénomènes de la teinture, en réservant le cas des couleurs substantives.

J'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à la Société chimique les expériences qui ont pour but d'élucider le mécanisme de la fixation de ces couleurs par le coton.

Les matières colorantes substantives sont, en général, des corps disazoïques ayant la propriété spéciale et caractéristique de se fixer directement sur le coton sans l'emploi de mordant : le Congo est le type de ces couleurs.



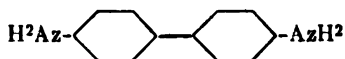
Partant de cette formule qui résume le mode de formation et les fonctions chimiques du Congo, j'ai recherché quels groupements moléculaires lui conféraient la propriété d'être substantif.

Dans ce but, j'ai mesuré les quantités de matière absorbée par 1 gr. de coton plongé pendant 1/4 d'heure à l'ébullition dans un bain composé de :

Eau	250 ^{cc}
Substance chimiquement définie.....	1 ^{gr}

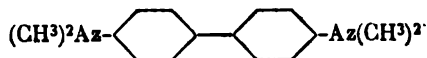
cette dernière substance présentant avec le Congo des rapports de fonction chimique déterminés.

Les quantités de matière absorbée ont été mesurées soit par l'augmentation de poids du coton bien lavé, soit par le dosage de la matière dans les laines avant et après l'action du coton. Mes essais ont porté sur la base du Congo, c'est-à-dire la benzidine

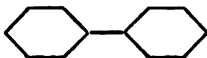


(1) *Bull. Soc. chim.*, 1892.

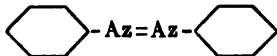
puis sur son dérivé tétraméthylé



qui sont fortement absorbés par le coton ; sur le diphényle



et sur l'azobenzène



dissous dans la benzine ; l'absorption de ces deux corps par le coton est presque nulle.

De ces premiers résultats, j'ai conclu que ni les noyaux phényles ni l'azote azoïque ne jouaient un rôle dans la fixation du Congo.

Afin d'étudier spécialement l'action des groupes AzH_2 ou $\text{Az}(\text{CH}_3)_2$, j'ai fait agir le coton sur les 3 phénylènes-diamines qui sont absorbées inégalement, mais avec netteté, sur un certain nombre de monamines aromatiques dont l'absorption est nulle, et enfin sur l'ammoniaque, l'hydroxylamine (pas d'absorption), la phénylhydrazine et l'hydrazine (absorption notable).

J'ai terminé enfin par certaines diamines aromatiques fournissant par diazotation et copulation des couleurs substantives et qui sont toutes absorbées par le coton.

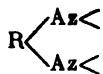
Voici les nombres obtenus :

Absorption pour 100 grammes de coton.(Eau : 250 cc. ; $\frac{1}{2}$ gr. de coton ; 1 gr. de substance ; 15 minutes d'ébullition).

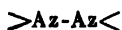
	(a) BAIN NEUTRE. Les bases à l'état de chlorhydrates.	(b) BAIN ALCALIN. Addition de 2gr.5 de carbonate de soude.
Ammoniaque.....	0,4	0,2
Hydroxylamine.....	0,0-0,3	0,2
Aniline.....	0,1	0,1
Diméthylaniline.....	0,0	0,0
Diphénylamine.....	0,4	0,4
Diphényle (benzine).....	0,0	"
Azobenzène (benzine).....	0,0	"
o.-Phénylène-diamine.....	0,4	0,6
m.-Phénylène-diamine.....	6,4	2,1
p.-Phénylène-diamine.....	6,7	3,2
Benzidine.....	5,7-6,2	5,6
Tétraméthylbenzidine.....	7,0	6,3
Benzdine sulfone.....	7,4	4,8
Diamidostilbènesdisulfo.....	3,5	3,6
Dianilsidine.....	6,9	5,7
Diamidonaphtalène.....	0,1	1,7
Hydrazine.....	1,2	1,7
Phénylhydrazine.....	3,6	2,9

On peut tirer de ces déterminations les conclusions suivantes : La cause de la fixation des couleurs substantives est d'ordre chimique ; nous voyons, en effet, la constitution chimique des corps envisagés influer d'une manière évidente sur la fixation ; les noyaux phéniliques, l'azote à l'état d'atome isolé ou d'atomes liés azoïquement ne semblent pas influer sur l'absorption : le diphényle, l'azobenzène, l'ammoniaque, l'hydroxylamine, diverses monamines aromatiques ne sont, en effet, l'objet d'aucune absorption notable. Il en est autrement des diamines (sauf l'o.-phénylène-diamine) et des hydrazines ; leur absorption est considérable et semble indépendante du degré de substitution des groupements moléculaires azotés.

En résumé, l'absorption des couleurs substantives par le coton paraît due à l'action du groupement

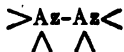


dans leur molécule, ou plus simplement encore



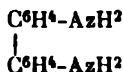
à la présence de 2 atomes d'azote hydraziniques liés directement ou par l'intermédiaire de groupes aromatiques interposés ; les 2 atomicités libres de chacun de ces 2 azotes peuvent être, du reste, reliés à l'hydrogène (hydrazine), à des groupes CH^3 , comme dans la tétraméthylbenzidine, ou à de l'azote azoïque (couleurs substantives).

Dans ces conditions, il est logique d'admettre que la fixation s'effectue par ces azotes devenant pentatomiques

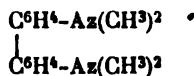


qui s'uniraient alors, par un mécanisme à déterminer, à la molécule cellulosique.

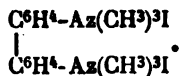
Cette hypothèse se trouve complètement vérifiée par la comparaison des fixations que donne la benzidine



ou son dérivé tétraméthylé



et le bi-iodométhylate de tétraméthylbenzidine



Le coton absorbe 6 à 7 0/0 des deux premières bases, tandis que l'absorption de la base bi-iodée est sensiblement nulle.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

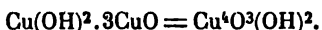
Action de l'hydrate cuivrique sur les dissolutions de nitrate d'argent : sel basique argento-cuivrique ; Paul SABATIER (C. R., t. 125, p. 175 ; 19.7.97). — Action de l'oxyde d'argent sur une solution d'azotate cuivrique. — Une faible quantité d'oxyde d'argent introduite dans une solution d'azotate cuivrique (1/4 mol. = 1 lit.) donne, après un contact prolongé, une poudre bleu verdâtre, pâle,

amorphe du nitrate basique $\text{Cu}(\text{AzO}^3)^2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})^2$; l'oxyde d'argent s'est transformé totalement en nitrate. Si on emploie 1 mol. Ag^2O pour 1 mol. de nitrate cuivrique, la liqueur se décolore, l'oxyde d'argent disparaît en se changeant en une poudre bleu gris violacé d'un *nitrate basique mixte* $3\text{CuO} \cdot 2(\text{AgAzO}^3) \cdot 3\text{H}^2\text{O}$.

Action de l'hydrate cuivrique bleu sur les solutions d'azotate d'argent. — Le *nitrate* basique mixte qui vient d'être décrit s'obtient encore en mettant à *froid* dans un excès d'une solution de nitrate d'argent de l'hydrate cuivrique bleu. L'oxyde anhydre ou l'hydrate brun $\text{Cu}^4\text{H}^2\text{O}^5$ ne donnent rien. Les hydrates bruns à composition intermédiaire entre $\text{Cu}(\text{OH})^2$ et $\text{Cu}^4\text{H}^2\text{O}^5$, obtenus par déshydratation spontanée incomplète de l'hydrate précipité, donnent lieu à une *formation partielle* d'aiguilles; ce qui *confirme* la réalité de l'hydrate tétracuvrique.

Le nitrate basique argento-cuvrique est une poudre *bleu violacé* formée d'aiguilles prismatiques, inaltérables à l'air sec. L'eau froide très lentement et l'eau chaude rapidement le transforment en hydrate cuivrique brun et nitrate d'argent qui se dissout. Ce sel peut être regardé comme du nitrate tétracuvrique $3\text{Cu}(\text{OH})^2 \cdot \text{Cu}(\text{AzO}^3)^2$, où Cu est remplacé par 2Ag; mais ces deux sels n'ont pas le même aspect cristallographique. G. ANDRÉ.

Sur les divers sels basiques du cuivre et sur l'hydrate cuivrique brun; Paul SABATIER (C. R., t. 125, p. 101; 12.7.97). — L'auteur propose de nommer *sels basiques principaux* ceux formés directement par les oxydes anhydres ou hydratés au contact d'une solution des sels neutres correspondants. Les sels basiques de cuivre, obtenus par divers savants, contiennent, sauf l'acétate qui est trimétallique, quatre atomes de cuivre et renferment le groupe bivalent Cu^4O^3 . Un groupement identique semble exister dans l'hydrate cuivrique brun qui résulte de la déshydratation spontanée de l'hydrate bleu précipité. Cet oxyde, lavé, puis séché à l'air, présente sensiblement la composition



Cet hydrate se prête très bien à la formation directe des sels basiques principaux cristallisés de même constitution chimique. Ainsi, l'hydrate brun, mis au contact d'une solution diluée de nitrate cuivrique, se transforme, au bout de qq. jours, en cristaux clinorhombiques $\text{Cu}(\text{AzO}^3)^2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$. Les solutions froides de nitrate cuivrique ne dissolvent pas CuO anhydre. Les chlorure et bromure cuivriques fournissent avec l'hydrate brun $\text{CuCl}^2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 3\text{H}^2\text{O}$,

sel amorphe vert pâle, et $\text{CuBr}^2.3\text{CuO}.3\text{H}^2\text{O}$, lames hexagonales vert foncé. Une solution peu concentrée de CuSO^4 fournit $\text{CuSO}^4.3\text{CuO}.4\text{H}^2\text{O}$, lequel fixe, au sein d'une solution saturée de CuSO^4 , une moléc. de sulfate, soit $2\text{CuSO}^4.3\text{CuO}.5\text{H}^2\text{O}$. L'hypo-sulfite et le chlorate cuivriques donnent, au contact de l'hydrate brun, des sels de la formule



L'hydrate cuivrique brun ne donne rien au contact de l'acétate et du perchlorate cuivriques.

G. ANDRÉ.

Sur la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène et sur la préparation du molybdène pur ; M. GUICHARD (*C. R.*, t. 125, p. 105 ; 12.7.97). — Au-dessus de 470° , le bioxyde MoO^3 se transforme directement en métal sans donner d'autre oxyde défini tel que Mo^2O^3 . Dans un courant d'hydrogène, MoO^3 perd de l'oxygène très lentement à 500° ; à 550° , la réduction est très nette ; à 600° , la réduction permet d'arriver en quelques heures au métal.

G. ANDRÉ.

Sur la formation des hydrates mixtes de l'acétylène et de quelques autres gaz ; de FORCRAND et Sully THOMAS (*C. R.*, t. 125, p. 109 ; 12.7.97). — En faisant passer de l'acétylène pur et refroidi, saturé de vapeurs de CCl^4 , dans un flacon maintenu à 0° , contenant quelques fragments de glace et dans lequel on provoque une légère pression, les auteurs ont obtenu des croûtes blanches, cristallines, rappelant celles que donne H^2S dans les mêmes conditions. Au-dessus de 5° , ce corps se décompose en dégageant abondamment de l'acétylène : c'est un hydrate mixte d'acétylène et de CCl^4 . On obtient de même des hydrates mixtes en remplaçant CCl^4 par CHCl^3 , $\text{C}^2\text{H}^4\text{Cl}^2$, CH^3I , CHBr^3 , etc. En remplaçant C^2H^2 par C^2H^4 , CO^2 , SO^2 , on obtient des cristaux susceptibles de se former et de se conserver même au-dessus de 0° . Ceux-ci se décomposent avec effervescence en régénérant les gaz qui servent à les produire ; ils sont d'ailleurs plus stables que les hydrates simples de ces gaz.

G. ANDRÉ.

Action de l'acide sulfurique sur le térébenthène gauche ; G. BOUCHARDAT et J. LAFONT (*C. R.*, t. 125, p. 111 ; 12.7.97). — On incorpore à l'essence de térébenthine française $1/10$ de son poids de SO^4H^2 , on chauffe à 150° à l'autoclave avec un excès de potasse alcoolique. Le produit traité par l'eau contient, dans l'huile

surnageante, du térébenthène inaltéré, un peu de camphène, des terpilènes et leurs polymères liquides bouillant de 310 à 320° et d'autres solides à basse température; de plus, on trouve du bornéol lévogyre ordinaire et de son isomère fusible vers 50° . L'eau retient en dissolution des sels potassiques qu'on a fait cristalliser dans l'eau, puis dans l'alcool concentré. Ils sont au nombre de deux, de même composition $C^{10}H^{16}SKHO^4$, mais très distincts. Le moins soluble ou *térébenthénosulfate de potasse gauche* ou *isobornéol-sulfate* se dissout en grande quantité dans l'eau, dans l'alcool à 50° et dans l'alcool absolu, $[\alpha]_D = -25^{\circ}$. Pur, il est facilement décomposé, surtout à chaud ou par l'addition d'un acide. L'eau à froid décompose le sel de potasse et mieux l'acide libre en donnant du bornéol gauche. Ce sel potassique peut être comparé au sulfovinate de potasse; son acide est un véritable éther sulfurique du bornéol gauche ou plutôt un isomère. Il correspond au dédoublement, par la potasse alcoolique, d'un véritable *éther sulfurique du bornéol gauche*, d'une part en bornéol gauche, d'autre part en le sel examiné. Le second sel est en aiguilles feutrées, soyeuses, anhydres; $[\alpha]_D = +10^{\circ}$. Décomposable en solution neutre ou acide dès 0° , et à 100° en ac. sulfurique et en un produit qui fond à 45° . Celui-ci est un alcool droit plus altérable que le bornéol; il est identique avec le fenchol dextrogyre, comme les auteurs le démontreront bientôt. L'acide nitrique donne avec cet alcool un produit lévogyre identique avec le *camphre liquide* obtenu dans l'oxydation des bornéols de synthèse.

G. ANDRÉ.

• BIBLIOGRAPHIE.

La germination des spermatophytes. Morphologie et physiologie; Dr A. J. J. VANDEVELDE (Publications de la *Kruidkundig Genootschap Dodonaea*, de Gand; 1^{er} fascicule, 136 pages).

L'auteur se propose de publier un ouvrage sur la germination des graines des spermatophytes; le 1^{er} fascicule comprend la bibliographie, qui comporte plus de 2,143 titres.

Chaque nom d'ouvrage est suivi du numéro du chapitre auquel le travail se rapporte. Les fascicules suivants traiteront de la morphologie proprement dite, de la physiologie physique et chimique, enfin de la biologie.

Les chapitres concernant la physiologie renfermeront un grand nombre de paragraphes originaux.

A. J. J. VANDEVELDE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 189. — Spectres de dissociation des sels fondus, métalloïdes : chlore; par M. A. de GRAMONT.

Le spectre du chlore libre a été étudié et mesuré par M. Salet, dans des tubes excitateurs contenant à la pression ordinaire ce métalloïde, traversé par les étincelles d'une machine électrostatique ou d'une bobine d'induction, sans interposition de condensateur. Dans des conditions de production analogues, mais avec plus de précision dans les mesures, cette étude a été reprise par M. Thalèn, puis par M. Hasselberg.

Obtenant, avec le dispositif que j'ai déjà décrit ici même (1), de beaux spectres de lignes des métalloïdes à l'air libre, sans recourir aux tubes de Plücker ou de Salet, et par la dissociation des sels fondus sous l'action de l'étincelle d'un condensateur, je donne ici le spectre du chlore produit dans les chlorures alcalins principalement, où le petit nombre de raies métalliques présentes simplifie l'étude. J'ai continué à désigner les principaux groupes de raies par les lettres grecques et les numéros dont M. Salet (2) les avait affectés.

Pour la comparaison des mesures avec celles des précédents observateurs on n'aurait qu'à se reporter à un mémoire plus étendu que j'ai publié dans les *Annales de chimie et de physique* (7^e série, t. 10, février 1897). Les chiffres ci-dessous étant rapportés au spectre normal de Rowland ont subi une correction de $\pm 0,1$

Cl α	610.6	Douteuse.	532.6	Très faible, origine douteuse.
Cl β	1 545.7	Très bien marquée.	Cl γ	522.1 Forte } 1 ^{er} groupe principal. 521.7 Forte }
	2 544.4	Assez forte.		
	3 542.4	Assez forte.		
	4 539.3	Assez forte.		

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 1895, t. 13, p. 915; *Ibid.*, 1897, t. 17, p. 774.

(2) V. *Traité de spectroscopie*.

Cl β	{	1	510.4	Assez bien visible.	Cl ζ	{	1	482.1	Forte, vive	} 2° gr.
		2	510.0	Assez bien visible.			2	481.1	Forte, vive	
		3	507.8	Bien visible.			3	479.5	Forte, vive	
			499.5	Assez bien visible.				478.2	Bien marquée.	
			497.4	Plutôt faible.				476.9	Bien visible.	
Cl ϵ	{	1	492.5	Faible.	Cl η	{		474.1	Faible.	} pal.
		2	491.7	Bien visible.				457.3	Diffuse, faible.	
		3	490.4	Assez forte.						
			489.8	Assez forte.						

Tous les chlorures essayés ont donné avec la plus grande netteté les raies du chlore, sauf, naturellement, celles effacées par le voisinage immédiat ou la coïncidence apparente de raies métalliques intenses, mais ces raies ont été retrouvées avec un métal différent. Les mesures ont été faites avec NaCl, LiCl, KCl, RbCl, CdCl $_2$, ZnCl $_2$.

Le groupe Cl β est caractéristique et visible, même avec une petite quantité de chlore dans le sel étudié. Cl γ formé de deux fortes raies très vives, mais confondues en une seule dans un appareil à un seul prisme, paraît le groupe le plus persistant en durée et en sensibilité, et le plus caractéristique, avec Cl ζ . Cl δ , facile à voir, est formé de trois raies dont les deux premières, confondues en une seule avec un prisme, sont moins visibles que la troisième. Les deux raies les plus réfrangibles seules de Cl ϵ sont assez vives. Cl ζ vient immédiatement, en importance et en durée d'apparition, après Cl γ et à peu près sur le même rang. Ce groupe est essentiellement caractéristique au point de vue analytique et le plus reconnaissable par la position de ses trois fortes raies bleues très vives. Br μ du brome qui occupe à peu près la même position, ne possède que deux raies seulement.

D'une manière générale le spectre du chlore tout entier est plus beau, les raies plus vives et plus nettes dans les chlorures fondus avec l'étincelle condensée, que dans les tubes à chlore libre où elles sont diffuses à ce point que les plus rapprochées paraissent confondues.

Comme exemple de la sensibilité de réaction spectrale du chlore par ce procédé nous citerons ce fait : Une perle de 0 ^{sr} ,02 de Na $_2$ CO $_3$, contenant 0 ^{sr} ,0005 de Cl ajouté sous forme de NaCl, donne toutes les raies du chlore; avec 0 ^{sr} ,0001 de Cl les groupes Cl γ et Cl ζ étaient encore visibles. L'hydrogène, préparé par l'attaque d'HCl sur le zinc, donne, lorsque la rapidité de passage du gaz dans les flacons laveurs est trop grande, un certain entraînement d'HCl, dont les traces sont décelées par l'apparition très nette de Cl γ .

N° 190. — Spectres de dissociation des sels fondus, métalloïdes : brome; par M. A. de GRAMONT.

Depuis le mémoire de M. Salet (1873) le spectre d'émission du brome n'a point, à ma connaissance, été l'objet de recherches. Plus riche en lignes que celui du chlore, il est aussi vif et aussi facilement observable dans les sels fondus dissociés par l'étincelle condensée. En voici les longueurs d'onde mesurées avec un spectroscopie à vision directe à deux prismes, et rapportées au spectre normal de Rowland. Le dispositif employé était celui que j'ai décrit ici dans des communications antérieures (1).

Br α	635.25	Bien marquée.		510.75	Assez f ^{te} , mais var.	
Br β	614.7	Bien visible.		Br η	505.5	Bien marquée.
	587.1	Faible, douteuse.		Br θ	493.0	Assez forte.
Br γ	583.05	Bien marquée.		Br μ ⁽¹⁾	481.7	Très forte.
Br δ	572.0	Très faible.		Br μ ⁽²⁾	478.7	Très forte.
Br ϵ	559.05	Bien marquée.			476.8	Bien visible.
	551.1	Bien visible.			474.4	Bien visibles.
	549.85	Bien visible.			472.1	Bien visible.
	549.2	Bien visible.		Br ν	470.45	Très forte.
	544.8	Faible.			469.25	Assez bien visible
	543.6	Assez bien visible.			467.75	Assez forte.
	542.5	Bien visible.			462.3	Bien visible.
	⁽¹⁾ 533.2	Très forte.		Br π	436.55	Bien visible.
	⁽²⁾ 530.5	Forto.				
Br ζ ⁽³⁾	523.75	Très forte.				
	⁽⁴⁾ 518.35	Très forte.				
	⁽⁵⁾ 516.5	Bien marquée.				

Les désignations littérales grecques des raies sont celles de M. Salet. Br β , bien visible, est donnée comme triple par M. Salet, qui n'observait cependant qu'avec un seul prisme. Cependant avec mon spectroscopie à deux prismes, assez dispersif, avec une fente très déliée et une mise au point précise, je n'ai jamais pu voir là qu'une seule raie, très nette dans les bromures fondus, mais estompée dans un tube à brome libre. Br γ , Br δ , Br ϵ mentionnées comme doubles par M. Salet n'ont pu être dédoublées dans les mêmes conditions que ci-dessus, avec la plus grande attention. L'éclat de Br γ est un peu atténué par le voisinage, presque inévitable, de Na α . Br δ paraît très affaiblie dans l'étincelle condensée et difficile à voir. Le groupe Br ζ , bien caractéristique, a deux de

(1) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 1895, t. 13, p. 945; *Ibid.*, 1897, t. 17, p. 774.

ses raies ζ_3 et ζ_4 qui semblent plus persistantes que les autres. $\text{Br}\eta$ et $\text{Br}\theta$ paraissent plus vives que dans le mémoire de M. Salet. Les deux raies caractéristiques $\text{Br}\mu$ offrent une réaction sensible du brome, on les distingue facilement du groupe très voisin du chlore qui présente une troisième ligne au milieu. $\text{Br}\nu$, très forte, paraît persister la dernière dans le cas d'une très faible teneur en brome, du sel examiné. $\text{Br}\pi$, facile à voir, termine, dans les conditions où j'opérais, le spectre visible du brome. Les groupes les plus caractéristiques de ce métalloïde dans les sels fondus sont donc :

En première ligne..... $\text{Br}\nu$, $\text{Br}\mu$
En seconde ligne..... $\text{Br}\zeta$

Les mesures ont été faites sur : NaBr , KBr , CaBr_2 , ZnBr_2 . On trouvera des indications plus complètes dans mon mémoire des *Annales de chimie et physique* (7^e série, t. 10, février 1897). La sensibilité de réaction spectrale du brome semble du même ordre de grandeur que celle du chlore, et a été essayée comme pour ce métalloïde.

N° 191. — Spectres de dissociation des sels fondus, métalloïdes : iode ; par M. A. de GRAMONT.

Comme le brome, l'iode n'a point été étudié quant au spectre d'émission, depuis les recherches de M. Salet, opérant avec un spectroscope monoprismatique ordinaire. Voici le spectre de lignes de ce corps obtenu par la dissociation de NaI , KI , CdI_2 dans l'étincelle condensée avec mon dispositif habituel, et le spectroscope à vision directe à deux prismes. Les λ sont rapportées au spectre de Rowland.

	625.8	Assez bien marquée.	I α	562.7	Bien marquée.
	620.7	Assez bien marquée.		561.4	Très faible.
I α	612.7	Très bien marquée.		560.2	Faible.
I β }	608.6	Assez bien visible.		559.6	Faible.
	607.7	Assez forte.		555.4	Très faible.
I γ	595.1	Forte.		552.5	Très faible.
	578.9	Assez bien visible.		550.8	Faible.
I δ }	1 577.55	Bien marquée.	I ζ }	1 549.9	Forte.
	2 576.1	Assez bien marquée.		549.6	Bien visible.
	3 573.85	Bien marquée.		2 546.6	Très forte.
	4 571.0	Bien marquée.		3 543.8	Forte.
	569.2	Assez bien marquée.		4 540.5	Forte.
	5 567.85	Bien marquée.		537.0	Assez forte.

I η	1	534.4	Très forte.			476.6	Faible.
	2	533.75	Très forte.			473.25	Faible.
		526.8	Bien visible.				
I θ		526.45	Assez bien visible.	I σ		467.75	Bien marquée.
		524.55	Bien marquée.			466.8	Bien marquée.
		521.65	Bien marquée.			464.25	Bien marquée.
I μ		517.65	Faible.	I π		463.2	Bien marquée.
		516.25	Très forte.			462.3	Bien marquée.
		510.7	Bien marquée.			445.4	Assez bien vis., diff.
I ν		506.6	Assez bien visible.	I ρ		445.0	Assez bien vis., diff.
		486.5	Bien visible, diffuse.			444.0	Plutôt faible, diffuse.
		485.05	Bien visible, diffuse.			441.15	Faible, diffuse.
I ξ		480.55	Faible.	I σ		422.5	Bien visible.

Comme on le voit, ce spectre est plus riche en lignes que ceux du chlore et du brome, surtout dans le rouge orangé. Les principales raies de cette région I α , I β , I γ sont facilement visibles, même avec une faible teneur en iodure, du sel examiné. Un fait semblable n'a pas lieu pour les deux raies rouges du brome. I δ formé de sept raies, n'est pas particulièrement remarquable. I ϵ est, au contraire, très vive, de même que le groupe I ζ et principalement dans celui-ci, ζ_2 (546,6). Le chlore a un groupe Cl β correspondant à peu près, en aspect et en position, à I ζ , mais moins vif et de raies moins espacées que ce dernier. Je ferai des réserves sur l'origine de (549,6) à cause de la raie de l'air (549,66 Néovius), bien que le spectre de l'air ait paru absent au moment de l'observation. I η formé de deux lignes brillantes et la forte raie I μ sont les plus remarquables du spectre de l'iode par leur intensité et leur sensibilité à en déceler de minimes quantités. (521,65) coïncide à peu près avec Cl γ (521,70) du groupe le plus sensible du chlore, mais l'expérience prouve qu'elle est bien due à l'iode où je l'ai toujours trouvée d'intensité constante et sans être accompagnée de l'autre composante (522,10) de Cl ζ . — I θ , I ν , I σ , I ρ , I ω sont bien visibles et d'éclat moyen, supérieur aux raies diffuses du groupe I γ , souvent à peu près confondues.

Les groupes ou raies caractéristiques les plus sensibles de l'iode, dans les iodures fondus, sont donc : en première ligne I η , I μ , I ζ_2 ; en seconde ligne, I ζ (en entier), I ϵ , I α , I β , I γ .

La sensibilité spectrale de l'iode, essayée par le procédé précédemment employé pour le chlore, paraît être à peu près le même.

J'ai donné des indications plus complètes dans les *Annales de chimie et de physique* (7^e série, t. 10, févr. 1897).

N° 192. — Sur la réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène et la préparation du molybdène ; par M. M. GUICHARD.

L'action de l'hydrogène sur l'anhydride molybdique a été étudiée par différents auteurs.

En 1848, Svanberg et Struve (1) établissent qu'on obtient le bioxyde de molybdène MoO^3 en chauffant l'anhydride molybdique MoO^3 dans un courant d'hydrogène à l'aide d'une lampe à alcool. En opérant à la plus haute température que peut produire une lampe à double courant d'air, ils obtiennent du sexquioxyde gris, mais pas de métal.

En 1866, Rammelsberg (2) arrive, dans les mêmes conditions, au bioxyde MoO^3 , mais jamais au sesquioxyde : « C'est par hasard, dit-il, que Svanberg et Struve ont trouvé que l'anhydride molybdique longtemps réduit par l'hydrogène perd la moitié de son oxygène et le résidu gris n'était pas homogène. » Rammelsberg ajoute, sans donner de résultats d'analyse, que le premier terme de la réduction de MoO^3 par l'hydrogène est un molybdate molybdique Mo^2O^3 .

En 1887, M. Muthmann (3) constate que la réduction au rouge donne successivement Mo^5O^{12} violet, après un quart d'heure, puis MoO^3 brun, enfin le métal.

En 1892, MM. Sabatier et Senderens (4), dans le but d'étudier l'action de l'oxyde azotique sur le sesquioxyde de molybdène, préparent celui-ci par réduction au rouge sombre de l'anhydride molybdique dans l'hydrogène.

En présence de ces contradictions et afin de déterminer quels sont, parmi les oxydes Mo^3O^5 , Mo^5O^{12} , MoO^3 , Mo^2O^3 ceux qu'on obtient par l'action de l'hydrogène sur l'oxyde MoO^3 , nous avons repris méthodiquement cette étude.

M. Moissan (5), dans ses recherches sur les oxydes de la famille du fer, a montré que dans la réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène trois facteurs importants interviennent : la vitesse du courant gazeux, la température et le temps.

En général, un oxyde supérieur, avant d'arriver au dernier terme

(1) *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 44, p. 302; 1848.

(2) *Ibid.*, t. 97, p. 174; 1866.

(3) *Lieb. Ann. Ch.*, t. 238, p. 108; 1887.

(4) *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 7, p. 503; 1892.

(5) *Ann. Chim. Phys.*, 5^e série, t. 21, p. 149; 1880.

de la réduction qui peut être le métal, se transforme successivement en plusieurs oxydes intermédiaires. Il y a pour chaque oxyde une température limite au-dessous de laquelle il n'est pas réduit. Au-dessus de cette température, la réduction s'effectue d'abord lentement et sa rapidité augmente si on élève la température. Elle s'arrête à un oxyde inférieur qui lui-même n'est réduit qu'à une température plus élevée. De sorte qu'il est généralement possible d'obtenir les différents oxydes compris entre le degré le plus élevé d'oxygénation et le métal en opérant successivement à des températures différentes, mais chacune de ces températures restant constante pendant la durée d'une expérience.

Nous avons employé le dispositif suivant :

L'hydrogène lavé à l'acide chromique, séché sur la potasse, parcourait un tube de cuivre rempli de tournure de cuivre et porté au rouge sur une longueur de 0^m,70 ; il était de nouveau séché sur la potasse, puis passait dans un petit tube en U renfermant l'oxyde à réduire. Le tube en U était lui-même placé dans un bain d'étain, maintenu en fusion par un fourneau à gaz. En réglant convenablement l'arrivée du gaz, on pouvait maintenir la température constante pendant plusieurs heures, température vérifiée à chaque instant à l'aide d'une pince thermo-électrique dont la soudure était placée dans le bain d'étain, au voisinage du tube en U.

Pour d'autres expériences, en particulier pour celles qui exigeaient une température supérieure à 500°, l'hydrogène purifié traversait un tube de verre posé sur une couche épaisse d'amianté dans une gouttière de fer, le tout pouvant être chauffé sur une grille à analyse. Une nacelle contenant l'oxyde à réduire était introduite dans le tube et la température prise à la pince thermoélectrique, au contact même de la nacelle.

Voici maintenant les résultats que nous avons obtenus :

Lorsqu'on porte l'anhydride molybdique, dans un courant d'hydrogène, à des températures lentement croissantes et qu'on observe les changements d'aspect successifs, on remarque qu'il prend d'abord une teinte jaune, mais cette coloration disparaît par refroidissement ; il devient ensuite gris légèrement bleu et ce gris se fonce de plus en plus et passe peu à peu au brun violacé. Enfin, lorsqu'on arrive au rouge, il est entièrement gris métallique.

Nous avons effectué une série de réductions à températures constantes sur des poids d'oxyde variant de 0^{gr},200 à 0^{gr},500. Avec ces faibles quantités et étant donné la vitesse du courant, l'oxyde se trouvait toujours en présence d'un excès d'hydrogène sec.

Dans un premier essai, l'anhydride molybdique a perdu, après

1 h. 30 m. à 300°, 0,08 0/0 de son poids en devenant gris bleu très clair ; dans un autre, après 2 h. 15 m. à 350° il a perdu 0,1 0/0 de son poids en devenant également gris bleu clair.

Ce premier changement de teinte de l'anhydride molybdique correspond à des variations de poids presque insensibles, il accuse néanmoins le commencement de la réduction et si l'on fait des essais à températures un peu plus élevées, la couleur grise devient plus foncée et les pertes de poids un peu plus sensibles : c'est ainsi qu'à 400°, en une heure, nous avons mesuré une perte de poids de 0^{sr},62 0/0. Après vingt heures à cette même température, l'oxyde perd encore de l'oxygène. Il faut atteindre 470° environ pour que la réduction soit assez rapide. A cette température, en même temps que la couleur passe du gris clair au brun violacé, on observe, d'heure en heure, une perte à peu près régulière en oxygène, puis, après sept heures, le poids devient subitement constant ; la perte de poids est alors de 11 0/0. La transformation de MoO³ en MoO² exige 11,1 0/0.

Pour bien montrer qu'il ne se forme aucun oxyde intermédiaire entre MoO³ et MoO², nous avons traité par l'ammoniaque un oxyde incomplètement réduit par l'hydrogène ayant perdu 2,4 0/0 de son poids. Il s'est séparé en anhydride molybdique soluble et en MoO² brun, facile à recueillir par filtration.

Ainsi la réduction de l'oxyde MoO³ au-dessous de 470° est continue, elle conduit directement à l'oxyde MoO² sans s'arrêter à des oxydes tels que Mo³O⁵, Mo⁵O¹³ ; ces oxydes intermédiaires ne s'obtiennent pas par l'hydrogène.

En faisant d'autres essais au-dessus de 470°, nous avons pu établir que le bioxyde MoO² est directement transformé en métal, sans jamais donner d'autre oxyde défini tel que Mo²O³. Le bioxyde commence à perdre de l'oxygène au voisinage de 500°, mais la réduction est extrêmement lente à cette température. En 3 h. 30 m. nous n'avons pu constater qu'une perte de poids de 0,16 0/0 ; à 550°, la réduction est très nette. En 1 heure l'oxyde brun MoO² est devenu gris métallique par places avec une perte de poids de 2,4 0/0.

Au-dessus de 550°, c'est-à-dire près du rouge naissant, l'oxyde prend plus rapidement l'aspect gris métallique. En 3 h. 45 m., on a atteint une perte de poids de 18,8 0/0, la transformation MoO² en Mo²O³ exige seulement 6,2 0/0. Enfin, en opérant vers 600°, la réduction étant un peu plus rapide, en quelques heures, on arrive au métal.

Ainsi, dans une expérience, en 3 h. 30 m., 0^{sr},2943 de MoO³ ont donné 0^{sr},1965 de métal et ce poids n'a plus varié en une heure ;

dans une autre 0^{rr},2572 de MoO³ ont donné 0^{rr},1898. Les pertes de poids correspondantes sont 33,23 et 33,55 0/0. En prenant 96 pour poids atomique du molybdène, la transformation de MoO³ en Mo exige 33,3. La réduction était donc bien complète.

Vers 600° la réduction de MoO³ ou MoO² donne, par conséquent, non pas le sesquioxyde Mo²O³, mais le métal et l'oxyde incomplètement réduit, à cette température, n'est qu'un mélange de MoO³ et de Mo.

Les nombres que nous avons obtenus montrent, contrairement à ce que pensait Debray (1), qu'il n'est pas nécessaire d'élever la température jusqu'au point de ramollissement de la porcelaine pour obtenir du molybdène réduit bien exempt d'oxygène. Le même résultat est atteint, à basse température, en prolongeant assez longtemps l'expérience.

Liechti et Kempe (2) pour éviter de porter la température jusqu'au rouge vif, purifiaient le molybdène incomplètement réduit en le chauffant dans un courant de gaz chlorhydrique qui, d'après eux, transforme tous les oxydes inférieurs en MoO³.2HCl, composé volatil découvert par Debray (3).

Après avoir chauffé du bioxyde MoO² dans un courant de gaz chlorhydrique, nous l'avons pesé, puis de nouveau chauffé dans ce même gaz bien privé d'air ; le poids n'a pas varié en une demi-heure et il ne s'est produit aucun sublimé.

Cette expérience a été répétée deux fois et le résultat a été le même.

Le bioxyde n'est donc pas volatilisé dans ces conditions ; or, comme nous avons montré que c'est du bioxyde et non de l'anhydride molybdique qu'on trouve dans le métal incomplètement réduit, ce procédé de purification par le gaz chlorhydrique est à rejeter et le seul moyen de préparer du molybdène réduit pur consiste à chauffer l'anhydride molybdique dans l'hydrogène pur et sec jusqu'à ce qu'il ait perdu 33,3 0/0 de son poids.

En résumé, nous avons pu établir, par des expériences faites à température constante, que dans l'hydrogène, entre 300 et 470°, la réduction de l'anhydride molybdique conduit à l'oxyde MoO³ sans passer par les oxydes Mo²O³, Mo³O¹². Nous avons constaté, d'autre part, que, au-dessus de 500°, la réduction se poursuit jusqu'au métal sans donner de sesquioxyde Mo²(O)³. La réduction,

(1) *Comptes rendus*, t. 46, p. 1100.

(2) *D. ch. G.*, t. 6, p. 991 ; 1873.

(3) *Comptes rendus*, t. 46, p. 1100.

faite sur de petites quantités, peut être complète à 600° en quelques heures.

Dans tous les cas étudiés jusqu'ici, les différents oxydes *anhydres* d'un même métal exigent, pour se réduire, une température d'autant plus élevée qu'ils sont moins oxygénés. On doit donc obtenir, en exécutant, comme nous l'avons fait, une série de réductions à température constante, successivement tous les oxydes *anhydres* du molybdène.

D'après nos expériences, le nombre des oxydes *anhydres* du molybdène se réduirait à deux : MoO^3 , et MoO^2 ; les autres oxydes Mo^3O^8 , Mo^2O^5 , Mo^2O^{12} , Mo^2O^3 ne seraient pas des composés définis.

Nous nous proposons de vérifier cette conclusion en reprenant l'étude des préparations indiquées pour ces oxydes par différents auteurs.

(Travail fait au laboratoire des hautes études de M. Moissan, à l'École supérieure de pharmacie de Paris.)

N° 193. — Sur une modification de la méthode Friedel et Crafts permettant d'obtenir des rendements élevés dans les synthèses faites à l'aide du chlorure d'aluminium; par M. A. VERLEY.

Depuis la belle découverte faite par MM. Friedel et Crafts de la substitution d'un radical obtenue à l'aide du chlorure d'aluminium dans les carbures de la série aromatique, il a été préparé, par cette méthode d'une application tout à fait générale, une infinité de dérivés nouveaux.

Cependant il faut avouer que si l'on obtient des rendements satisfaisants dans la préparation des carbures aromatiques, il n'en est pas de même lorsqu'on veut préparer de la même manière des composés oxygénés.

Ainsi, par exemple, dans l'action du chlorure d'acétyle sur la benzine, pour faire l'acétophénone, on ne peut guère dépasser plus de 20 0/0 du rendement théorique.

Dans l'action du même corps sur le toluène pour obtenir la crésylméthylcétone le rendement est encore plus faible.

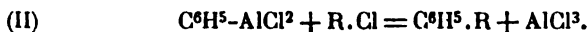
On peut s'expliquer cet insuccès dans ce cas particulier en supposant qu'une partie du chlorure d'acétyle réagisse sur le chlorure d'aluminium pour donner la substance découverte par Combes, qui fournit l'acétylacétone lorsqu'on la traite par l'eau.

Mais ce n'est pas, à mon avis, la véritable manière d'envisager la

perte de rendement, car dans toutes ces réactions on constate surtout la formation d'une grande quantité de résines.

D'après la théorie de MM. Friedel et Crafts, le chlorure d'aluminium agirait d'abord sur le carbure aromatique pour fournir, par perte d'acide chlorhydrique, un dérivé organo-métallique chloré. Ce dérivé organo-métallique, réagissant sur le chlorure organique qui est en sa présence redonnerait du chlorure d'aluminium et le radical du chlorure organique viendrait se fixer sur le carbure aromatique.

Ecrivons l'équation dans le cas de la benzine. On obtient :



On n'a pu jusqu'ici isoler ces dérivés organo-métalliques qui servent d'intermédiaires. Ils ne se forment qu'en très petite quantité, et il est certain que l'acide chlorhydrique formé comme l'indique l'équation I, resté en solution dans le mélange, doit limiter cette formation par suite d'une réaction inverse.

Si, par exemple, on met en présence du chlorure d'aluminium, de la benzine et du chlorure d'acétyle, le dérivé $C^6H^5AlCl^2$ ne réagira sur le chlorure d'acétyle qu'autant que l'acide chlorhydrique qui se forme en même temps aura disparu du mélange. Par conséquent, si on veut que la réaction se continue, il sera nécessaire de chauffer pour obtenir l'élimination de HCl.

Malheureusement à une température élevée le chlorure d'aluminium a une action destructive sur l'acétone formée et il se produit des résines en telle quantité parfois que, si l'opération n'a pas été habilement conduite, on n'observe la formation que de très petites quantités d'acétophénone.

J'ai songé à obtenir l'élimination de HCl sans l'application de la chaleur et j'y suis arrivé d'une manière très simple en faisant le vide dans l'appareil où se fait la réaction.

Voici le mode opératoire général auquel je me suis arrêté :

Dans un réservoir refroidi par de la glace on introduit un excès de carbure et une molécule de chlorure d'aluminium. On fait le vide dans l'appareil, puis on verse goutte à goutte une molécule de chlorure, bromure ou iodure, acide ou alcoolique.

D'après la théorie de Friedel et Crafts une quantité limitée de chlorure d'aluminium est suffisante pour opérer la combinaison d'une masse quelconque de matières réagissantes. Cela est vrai la plupart du temps dans la préparation des carbures, mais lorsqu'il

s'agit de faire des dérivés oxygénés il faut employer au moins une molécule de chlorure d'aluminium par molécule de composé obtenu, car il se forme des combinaisons inactives de ces composés avec le chlorure d'aluminium. Ces combinaisons sont colorées en rouge, en brun ou en violet et sont immédiatement destructibles par l'eau.

Cette méthode a donc l'avantage de permettre d'opérer à température aussi basse que possible. On évite ainsi toutes les réactions secondaires du chlorure d'aluminium et en particulier la formation de résines. Les réactions sont très actives, on peut opérer quelquefois en moins d'une demi-heure sur des masses considérables.

Comme il n'y a qu'une seule manipulation à faire subir au chlorure d'aluminium, on n'a pas à craindre, comme cela arrive généralement, d'hydrater ce produit.

J'ai préparé ainsi sur cette méthode une foule de carbures, d'acétones et d'aldéhydes, et les rendements ont rarement été inférieurs à 80 0/0 des rendements théoriques.

A titre d'exemple je vais décrire quelques dérivés obtenus en partant du toluène, du métaxylène et du paracymène.

Substitution de radicaux dans le toluène sous l'influence du chlorure d'aluminium. Préparation de la crésylméthylcétone.

Dans un flacon refroidi et contenant un kilo de toluène, on introduit 2 molécules de chlorure d'aluminium. Ce flacon est muni d'un bouchon en caoutchouc percé de trois trous : l'un porte un thermomètre qui plonge dans le liquide, l'autre un tube communiquant avec une trompe à vide et le troisième un entonnoir à brome.

On refroidit le toluène à 0° et on introduit goutte à goutte 2 molécules de chlorure d'acétyle. Au bout de quelques instants la température monte jusqu'à 4 ou 5° et le liquide se met en ébullition en se colorant en rose.

L'acide chlorhydrique se dégage d'une manière constante, et on règle l'afflux du chlorure d'acétyle de manière à obtenir une température constante de 5 à 10° au-dessus de zéro.

Lorsque tout le chlorure d'acétyle a été ajouté, on retire le flacon de la glace et on laisse la température monter jusqu'à 20° environ, en maintenant toujours le vide.

Le chlorure d'aluminium s'est entièrement dissous et le liquide s'est coloré en brun.

On précipite toute la masse par l'eau, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique pour dissoudre une petite quantité d'alumine.

Il se sépare deux couches incolores, la couche supérieure contenant le toluène et la crésylméthylcétone.

On sépare par fractionnement le toluène et l'acétone formée et on obtient de cette manière 162 grammes de crésylméthylcétone; il ne reste plus de résines dans le vase distillatoire.

La méthode ordinaire qui consiste à ajouter à l'ébullition du chlorure d'aluminium dans un mélange de toluène et de chlorure d'acétyle fournit à peine avec les proportions indiquées 15 grammes de crésylméthylcétone. On recueille bien la quantité théorique d'acide chlorhydrique mais presque toute l'acétone a été transformée en matières résineuses.

La crésylméthylcétone obtenue de cette manière est un dérivé *para*, sans mélange de dérivé ortho ni de dérivé méta. Elle bout à 168° sous 16 mm., à 215° sous 760 mm.; $D = 1,021$ à 0°. Je m'en suis assuré en la transformant en acide paratoluïque. Pour cela 30 grammes d'acétone ont été dissous dans 100 cc. de chloroforme et on y a ajouté goutte à goutte en refroidissant une quantité de brome correspondant à 1 molécule de Br^2 pour 1 molécule de $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)(\text{CO}.\text{CH}^3)$. La décoloration est instantanée et on obtient après lavage à l'eau pour enlever HBr et évaporation de CHCl^3 la ω -bromo-crésylméthylcétone $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)(\text{CO}.\text{CH}^2\text{Br})$. Cette substance fond à la température de 51°, oxydée avec la quantité théorique de permanganate en solution alcaline, elle donne un excellent rendement (32 gr.) en acide crésylglyoxylique. Cet acide chauffé au bain-marie avec son poids d'acide sulfurique concentré se dédouble en oxyde de carbone et acide paratoluïque qui à l'état brut fond à 177° et cristallise une fois dans l'eau alcoolisée, fond à 175° au même point que l'acide qui a été obtenu dans l'oxydation du paracymène.

La paracrésylméthylcétone traitée à froid par 2 molécules de brome en solution chloroformique donne un dérivé ω -dibromé $\text{C}^6\text{H}^4(\text{CH}^3)^2.(\text{COCHBr}^2)^2$, qui cristallise avec la plus grande facilité dans l'alcool où il est peu soluble. Ce dérivé fond constamment à 99°, après un grand nombre de cristallisations; ce qui indique que la paracrésylméthylcétone, qui a servi de point de départ, est exempte de mélange d'isomères.

J. Essner et E. Gossin [*Bull. Soc. chim.* (2), t. 42, p. 95] ont prétendu avoir obtenu la métacrésylméthylcétone dans l'action du chlorure d'acétyle sur le toluène en présence de AlCl^3 ; par contre Clauss et Rieder (*D. ch. G.*, t. 19, p. 234) ont produit le dérivé *para* dans la même réaction.

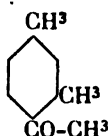
En me mettant dans les conditions indiquées par Essner et

Gossin j'ai obtenu le dérivé *para* que j'ai caractérisé par le dérivé dibromé $C^6H^4(CH^3)(COCHBr^2)$ fondant à 100° .

Substitution de radicaux dans le métaxylène sous l'influence du chlorure d'aluminium.

En opérant avec le métaxylène, le chlorure d'aluminium et le chlorure d'acétyle exactement comme dans le cas du toluène, on obtient la xylylméthylcétone.

Cette dernière, qui a déjà été décrite, bout à 110° sous 13 mm., et à 222° sous 760 mm., et répond à la formule :

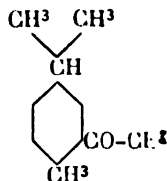


Le rendement est de 80 0/0 du rendement théorique.

Si on remplace le chlorure d'acétyle par d'autres chlorures acides, on obtient des dérivés où le radical substitue la position ortho par rapport à l'un des groupements CH^3 .

Substitution de radicaux dans le paracymène.

On opère avec le cymène exactement comme avec le toluène, et on obtient 82 0/0 du rendement théorique de l'acétone déjà décrite par Claus et qui répond à la formule :



Elle bout à 139° sous 19 mm. et à 240° sous 760 mm. $D = 0,9713$.

Dans les dérivés du cymène obtenus par cette méthode le groupement substituant vient se fixer dans la position ortho par rapport au groupe méthyl. En effet, en les oxydant par l'acide nitrique on obtient l'acide méthylméthylphthalique qui a les propriétés de celui qui a été décrit par Claus (point de sublimation 330° avec décomposition).

Ces quelques exemples suffisent pour montrer que cette méthode est d'un emploi tout à fait général et permet d'obtenir d'excellents

rendements, en particulier dans la préparation des acétones mixtes grasses aromatiques.

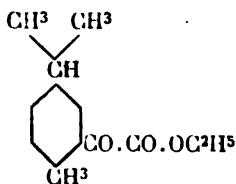
J'ai également essayé de l'appliquer à la préparation des aldéhydes en me servant de la méthode qui a été indiquée par Bouveault et qui consiste à faire réagir sur les carbures le chlorure d'éthylxalyle. J'ai obtenu également de très bons rendements dans ce cas et j'ai reproduit de cette manière l'aldéhyde paratoluïque par l'action du chlorure d'éthylxalyle sur le toluène; j'ai étudié également l'action de ce chlorure sur le paracymène.

Je m'étendrai un peu sur cette dernière réaction car je suis arrivé à des conclusions assez curieuses, et qui sont d'accord d'ailleurs avec celles que Bouveault a observées de son côté.

Dans 500 grammes de paracymène on met une molécule de chlorure d'aluminium. On fait le vide et on verse goutte à goutte du chlorure d'éthylxalyle dissous dans une certaine quantité de cymène.

La réaction se passe à 0° et il se dégage de l'acide chlorhydrique pendant tout le temps qu'on ajoute le chlorure d'éthylxalyle. Si on traite immédiatement après le mélange par l'eau, il est facile d'isoler par distillation fractionnée l'éther de l'acide cymylglyoxylique qui bout à la température de 130-132° sous 21 mm., et à 237° à la température ordinaire en se décomposant; $D_0 = 0,9841$.

Cet éther possède une odeur désagréable mais qui rappelle un peu la violette lorsqu'elle est très étendue. Il répond à la formule :



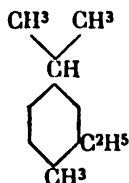
car il donne de l'acide méthylmétaphthalique par oxydation à l'aide de l'acide nitrique.

Le rendement obtenu dans cette réaction, contrairement à ce qui se présente généralement, n'a été que de 20 0/0 du rendement théorique.

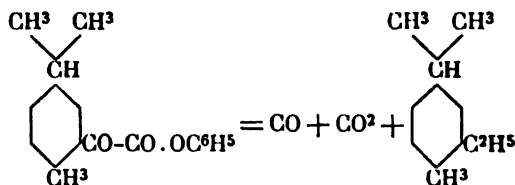
J'ai alors recommencé une nouvelle opération, et au lieu de précipiter par l'eau presque immédiatement après l'adjonction du chlorure d'éthylxalyle, j'ai laissé la température s'élever jusqu'à 20° en maintenant continuellement le vide. J'ai prolongé l'opération jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz, ce qui a demandé une dizaine d'heures.

Après précipitation par l'eau et fractionnement je n'ai rencontré qu'une trace d'éther glyoxylique, mais j'ai isolé presque la quantité théorique d'éthylcymène.

L'éthylcymène bout à 104-105° sous 21 mm., et à 204° à la pression ordinaire; $D = 0,8797$. Sa formule est :



En analysant le phénomène on peut dire que la réaction se passe en deux phases. Dans la première phase, sous l'influence du chlorure d'aluminium il s'élimine de l'acide chlorhydrique et il se forme de l'éther glyoxylique, dans la deuxième phase, l'éther glyoxylique est décomposé, et, phénomène curieux que Bouveault a déjà signalé, il s'élimine de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique, et le reste C^2H^5 vient se souder au noyau du cymène.



Ne pouvant obtenir facilement l'aldéhyde correspondant au cymène par la méthode de Bouveault, j'ai étudié un autre moyen de préparation qui m'a donné d'excellents résultats dans le cas du cymène, et qui d'ailleurs se trouve être d'une application tout à fait générale dans la série aromatique.

Méthode générale de préparation des aldéhydes aromatiques.

On emploie pour cela des méthylcétones aromatiques qui, comme nous l'avons vu, sont extrêmement faciles à préparer.

La méthylcétone mise en solution dans le sulfure de carbone est traitée par 1 molécule de brome. On obtient dans le cas du cymène, par exemple, le corps répondant à la formule :



On lave à l'eau pour éliminer l'acide bromhydrique, on évapore

le sulfure de carbone, et l'acétone bromée à l'état brut est oxydée par le permanganate de potasse en solution alcaline.

On prend la quantité théorique de permanganate de potasse plus 10 0/0 dissous dans 20 fois son poids d'eau, et la quantité théorique de soude d'après la formule :



Pour faire l'oxydation le mélange est agité à la température ordinaire pendant une durée de 5 à 6 heures environ.

Au bout de ce temps le permanganate est entièrement décoloré et il ne reste aucune trace d'huile. Le liquide est filtré, concentré, évaporé dans le vide jusqu'au volume de 1 litre environ. On précipite alors par l'acide sulfurique et on épuise à l'éther.

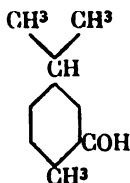
On obtient ainsi l'acide glyoxylique, correspondant à l'acétone employée. Cet acide est chauffé avec son poids d'aniline jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, conformément au mode opératoire indiqué par Bouveault.

On décompose ensuite par l'acide sulfurique étendu et on entraîne à la vapeur d'eau.

Je considère que cette méthode pour obtenir les acides glyoxyliques et par suite les aldéhydes est préférable à la méthode de Bouveault. En effet, le chlorure d'éthylalxyle est une matière première bien plus difficile à préparer et plus coûteuse que le chlorure d'acétyle. Les rendements par l'oxydation des méthylcétones bromées en acides glyoxyliques correspondants sont toujours très bons.

Aldéhyde isopropylméthylbenzoïque.

J'ai obtenu cette aldéhyde dérivée du paracymène par la méthode générale que je viens de décrire. Cette aldéhyde répond à la formule



Elle a une odeur de verdure peu agréable, rappelant la carotte. Elle bout à 132° sous 20 mm. (sa densité est de 0,9988 à 0°) et à 238° sous 760 mm.

Analyse. — Théorie : C, 81.48 ; H, 8.64 — trouvé : C, 81.34-81.20 ; H, 8.66-8.64.

L'aldéhyde isopropylméthylbenzoïque se combine avec l'acétone sous l'influence d'une trace de sodium en donnant un corps de la formule $C^6H^5-(C^3H^7)(CH^3)CH=CH-CO-CH^3$ et qui a l'odeur caractéristique du safran.

Action de l'éther méthyléthylique chloré sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium.

J'ai étudié l'action de l'éther méthyléthylique qui se prépare avec la plus grande facilité en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans un mélange d'aldéhyde formique et d'alcool ordinaire et qui répond à la formule $Cl.CH^3.OC^2H^5$ dans le but d'obtenir des éthers mixtes aromatiques répondant à la formule $R.CH^3.OC^2H^5$.

A titre d'exemple je vais décrire les résultats obtenus avec la benzine.

Dans 1 litre de benzine on introduit 1 molécule de chlorure d'aluminium et on y verse goutte à goutte en faisant le vide dans l'appareil 1 molécule de $Cl.CH^3.OC^2H^5$.

Il faut refroidir énergiquement car la réaction est très active. La masse se colore en violet, mais se décolore complètement lorsqu'on précipite par l'eau. On isole par fractionnement une petite quantité d'éthylate de benzyle mais le produit principal de la réaction est constitué par le diphénylméthane qui a été obtenu en très beaux cristaux.

Le rendement en diphénylméthane est presque théorique. Il est facile de s'expliquer le mécanisme de cette réaction.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique qui se dégage, l'éthylate de benzyle qui se forme tout d'abord est saponifié, il se forme de l'alcool et du chlorure de benzyle. Ce dernier réagit immédiatement ensuite sur une nouvelle molécule de benzine.

La même réaction appliquée au toluène a donné du ditolylméthane. Cet éther chloré peut donc servir avantageusement à remplacer le chlorure de méthylène dans la préparation des corps analogues au diphénylméthane.

N° 194. — Action des nitrate, sulfate, chlorhydrate et phosphate d'ammoniaque sur l'*aspergillus niger* ; par M. C. TANRET.

Au cours de recherches sur l'*aspergillus niger* j'ai observé que certains sels ammoniacaux agissent profondément à doses élevées

sur cette mucédinée. Sous leur influence combinée à celle d'une température de 35 à 40° et d'une alimentation continue, l'*aspergillus* ne vit plus qu'à l'état de mycélium et reste blanc ; changement d'aspect auquel correspondent des modifications chimiques de la nutrition non moins curieuses.

Mais avant d'entrer dans le détail des faits nouveaux je rappellerai que lorsqu'on cultive l'*aspergillus* à la manière ordinaire, ses spores semées sur le liquide de Raulin (1) en cuvettes plates découvertes, germent en moins de 24 heures à 30-35° ; le mycélium naissant s'étale d'abord comme un voile léger qui va rapidement en s'épaississant ; puis des conidiophores se dressent serrés à sa surface qu'ils font ressembler à du velours blanc ; des spores ou conidies noires ne tardent pas à se former à leur extrémité et, le quatrième jour, l'*aspergillus niger* mûri est devenu noir brunâtre.

I. — Avec le nouveau mode de culture, on ensemence du liquide de Raulin contenant une dose double de nitrate d'ammoniaque, soit 0^{gr},50 au lieu de 0^{gr},25 par 100^{cc}, et on maintient la cuvette à 35-40° en évitant un renouvellement d'air trop rapide. A la fin du deuxième jour, on soutire le liquide en partie épuisé et on le remplace par du liquide neuf surnitraté à 0^{gr},75, opération qu'il faudra dorénavant renouveler toutes les 24 heures (100^{cc} environ par 1 décimètre carré de surface). Dans ces conditions, les spores d'*aspergillus* germent encore en 24 heures, mais le mycélium qu'elles forment, profondément plissé sur ses deux faces, n'émet pas de conidiophores et a un aspect parcheminé. Tout en restant blanchâtre, il prolifère considérablement et quand il a rempli les vases où on le cultive on peut encore le nourrir longtemps en le transportant par fragments dans d'autres plus grands ; c'est ainsi que j'ai pu en entretenir une culture pendant un mois sans la voir sporuler. Une cuvette de 4 décim. carrés de surface donne couramment en 10 jours une récolte de 200 gr. d'*aspergillus* représentant environ 50 gr. de matière sèche.

Si l'on cesse d'alimenter abondamment le mycélium, il ne tarde

(1) La liqueur de Raulin a la composition suivante : sucre de canne 70 gr. ; nitrate d'ammoniaque 4 gr. ; phosphate d'ammoniaque 0^{gr},60 ; sulfate d'ammoniaque 0^{gr},40 ; carbonate de magnésie 0^{gr},40 ; carbonate de potasse 0^{gr},60 ; acide tartrique 4 gr. ; sulfate de fer, sulfate de zinc, silicate de potasse, de chaque 0^{gr},07 ; eau 1500 cc.

On peut remplacer l'acide tartrique par 3^{gr},3 d'acide citrique, et le sucre de canne par le glucose ou le lévulose. J'ai obtenu aussi de très belles cultures avec l'arabinose, l'isodulcite, le raffinose, la mannite, la dulcite, la québrachite, les quatre inosites et la glycérine.

pas à sporuler, ce qui confirme l'ancienne observation de Fernbach (1) qui, en cultivant de l'*aspergillus* d'après la méthode de Raulin, a vu que sa fructification coïncide avec la disparition du sucre de la liqueur nutritive. Il en est de même si l'on diminue la dose de sel ammoniacal. Les spores apparaissent également quand on laisse baisser la température ; rares encore vers 30°, les spores se forment de plus en plus nombreuses au-dessous, et à 22°, le nitrate d'ammoniaque, même à la dose de 1 gr., n'empêche plus guère la fructification qu'il ne fait que ralentir ; mais alors l'*aspergillus*, tout en sporulant, continue encore longtemps à s'accroître si on a soin de renouveler fréquemment sa liqueur nutritive. Une culture sur saccharose a pu être ainsi conduite pendant un mois à 20-22° avec une liqueur surnitratée d'abord à 0^{gr},75, puis à 1 gr. ; dès le 3^e jour les spores s'étaient montrées ; le 5^e, l'*aspergillus* en paraissait comme poivré et du 9^e au dernier jour la couleur noire avait augmenté, mais tout en laissant encore visible le fond blanc du mycélium. La récolte a été de 25 gr. de matière sèche pour une consommation de 81 gr. de saccharose (surface du cristalliseur : 132 cent. carrés).

Mais cette propriété d'empêcher ou de retarder la sporulation de l'*aspergillus* n'est pas particulière au nitrate d'ammoniaque ; elle appartient aussi au sulfate et au chlorhydrate employés à des doses correspondantes. Il n'en est pas de même du phosphate qui, même à la dose de 2 gr., la favorise singulièrement : avant le 2^e jour, les spores apparaissent et la végétation est des plus vigoureuses. On peut ainsi supprimer le nitrate d'ammoniaque de la liqueur de Raulin pour des cultures qu'on voudra amener à fructification et le remplacer avantageusement par 1 à 2 gr. de phosphate. On peut se demander si cette curieuse influence du phosphate d'ammoniaque ne se manifesterait pas aussi chez d'autres végétaux.

II. — Cette vie mycélienne de l'*aspergillus* est surtout intéressante au point de vue des réactions qui s'y accomplissent : de l'acide du sel ammoniacal apparaît libre dans le liquide de culture en même temps que de l'amidon se forme dans le tissu du champignon.

C'est un fait connu que lorsqu'on cultive de l'*aspergillus* à la manière ordinaire on trouve fréquemment de l'acide oxalique dans son liquide de culture. Or, dans celui de l'*aspergillus* qu'on force de vivre à l'état de mycélium sur une liqueur surnitratée, je n'ai jamais rencontré cet acide. Si l'on y verse du violet de Paris, on

(1) *Annales de l'Institut Pasteur*, 1890, p. 1.

voit le réactif virer au bleu comme il le fait avec les acides minéraux étendus et aussi quelques acides organiques (ac. oxalique et formique), puis, par une addition ménagée d'alcali, la couleur violette reparait alors que la liqueur est encore très acide au tournesol, ce qui indique comme probable la présence simultanée, à l'état libre, d'un acide minéral et d'un acide organique. Ainsi amené à rechercher la nature de ces acides, j'ai reconnu que le dernier, que j'ai pu isoler cristallisé de son sel de plomb, était l'acide citrique qui entrerait dans la composition de la liqueur nutritive. Quant à l'acide qui fait virer au bleu le violet de Paris, je l'ai retiré en agitant avec une grande quantité d'éther le liquide de culture, soit préalablement concentré au quart, soit simplement additionné de 20 0/0 de nitrate d'ammoniaque ; après décantation, l'éther évaporé doucement laisse comme résidu de l'acide nitrique. On peut encore de préférence agiter l'éther avec un peu d'eau ; celle-ci, après repos, se trouve contenir de l'acide nitrique qu'elle a enlevé à l'éther. J'ai montré dans un précédent travail (1) comment les nitrates ajoutés à une solution d'acide nitrique qu'on agite avec de l'éther élèvent le coefficient de partage de cet acide et permettent de le faire passer dans l'éther, puis comment par agitation avec de l'eau de cet éther chargé d'acide nitrique, on fait repasser l'acide dans l'eau, l'acide, en l'absence de nitrate, reprenant son faible coefficient de partage.

Quand on a remplacé le nitrate d'ammoniaque de la liqueur nutritive par une quantité équivalente soit de sulfate ($0^{\text{r}},44$ et $0^{\text{r}},66$ par 100^{cc}), soit de chlorhydrate ($0^{\text{r}},33$ et $0^{\text{r}},49$), soit de phosphate (2) (jusqu'à 2 gr.), c'est de l'acide sulfurique, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide phosphorique que l'*aspergillus* fait apparaître dans son liquide de culture. Pour y démontrer la présence de ces acides libres, j'ai mis à profit leur réaction sur un nitrate alcalin en présence de l'éther (*travail cité*). Après avoir saturé de nitrate de soude le liquide de culture, on l'a agité avec plusieurs volumes d'éther ; puis, quand après un repos suffisant celui-ci s'est bien éclairci, on l'a décanté et agité avec de l'eau. Celle-ci contenait alors une partie de l'acide nitrique qui avait été

(1) *Bull. Soc. chim.*, t. 17, p. 497.

(2) Le phosphate d'ammoniaque doit au préalable avoir été transformé partiellement par ébullition en phosphate monoammonique $\text{PO}^{\text{A}}\text{AzH}^{\text{A}}\text{H}^{\text{B}}$. Les résultats les meilleurs sont obtenus avec $0^{\text{r}},70$. — Dans les liqueurs à base de phosphate biammonique on ne rencontre pas toujours d'acide phosphorique libre ; souvent le sel n'y est ramené qu'à l'état de phosphate monoammonique.

déplacé du nitrate par l'acide sulfurique, chlorhydrique ou phosphorique du liquide de culture.

Une fois qu'on a caractérisé les acides mis en liberté par l'*aspergillus*, il suffit pour les doser de deux titrages acidimétriques, l'un avec le violet de Paris comme indicateur pour l'acide minéral, l'autre avec le tournesol pour l'acidité totale. J'ai vu ainsi que la quantité d'acide nitrique produite varie avec la température, la surface des vases et surtout l'âge et l'état de vigueur de la culture ; elle peut atteindre jusqu'à 0^{sr},40 par 100^{cc} pour 24 heures. Voici quelques résultats d'expériences :

Dans les liquides épuisés d'une culture sur lévulose à 34-40° qui avait donné en 10 jours 57 gr. d'*aspergillus* sec pour une surface de 0^{ma},04, j'ai dosé 3^{sr},48 d'acide nitrique libre et 3^{sr},20 d'acide citrique (sur 6 gr. de ce dernier fourni). Ceux d'une autre culture sur glucose qui, à la même température, avait donné en 8 jours 14^{sr},35 d'*aspergillus* sec pour une surface de 0^{ma},0132, contenaient 2^{sr},40 d'acide nitrique et 2^{sr},61 d'acide citrique (sur 3^{sr},95 de ce dernier fourni). L'*aspergillus* ayant donné à l'analyse 4,5 0/0 d'azote, il en résulte que, dans le premier cas, il en avait fixé 2^{sr},56 dont 0^{sr},77 provenaient de l'ammoniaque qui avait saturé l'acide nitrique mis en liberté ; dans le second cas, tout l'azote fixé (0^{sr},64) correspondait exactement à l'azote de l'ammoniaque du nitrate décomposé. Ces résultats indiquent nettement que l'*aspergillus* s'attaquant surtout à l'ammoniaque du nitrate, ce dernier sel doit pouvoir être remplacé sans inconvénient par un autre. En effet, dans les liqueurs à base de sulfate, de chlorhydrate ou de phosphate acide, l'*aspergillus* consomme directement l'ammoniaque de ces sels sans qu'on rencontre d'acide nitrique formé dans les liquides de culture.

J'ai pu doser dans ces derniers par 100 cc., 0^{sr},33 SO⁴H², 0^{sr},24 HCl et 0^{sr},34 PO⁴H³ pour des cultures conduites à 30-35°.

A froid, l'*aspergillus* produit, avec le nitrate d'ammoniaque, environ 3 fois moins d'acide qu'à chaud.

III. *Amidon*. — L'*aspergillus* qu'on cultive à la manière ordinaire, en le laissant sporuler, ne contient pas d'amidon (1). Tant qu'il n'est qu'à l'état de mycélium, il se colore en brun rougeâtre

(1) Cette absence d'amidon n'est pas toujours absolue. Il suffit en effet que la sporulation soit retardée du fait d'une évaporation trop grande de la liqueur de Haulin et par conséquent de sa concentration, pour qu'on puisse constater dans l'*aspergillus* la présence de l'amidon. Quand il n'y en a que très peu, on y arrive non en touchant l'*aspergillus* avec le réactif iodé, mais en en broyant un fragment avec un peu d'eau, portant à l'ébullition et ajoutant une goutte d'acide acétique pour coaguler l'albumine. Après refroidissement, quelques gouttes d'eau iodée donnent alors l'iodure bleu d'amidon.

par l'iodure iodé, ce qui a fait penser qu'il pouvait alors contenir du glycogène végétal ou une matière analogue; quand il a sporulé et épuisé cette réserve alimentaire, l'iode ne le colore plus qu'en jaune. Au contraire, l'*aspergillus* dont on a empêché ou même seulement retardé la fructification contient toujours de l'amidon qui apparaît dans son tissu en même temps que l'acide azotique se montre dans la liqueur de culture. Cet amidon ne s'y trouve pas sous forme de grains comme chez les plantes supérieures. Quand on examine au microscope l'*aspergillus* traité par l'iode, on ne voit pas de granulations bleues dans les tubes mycéliens ou hyphes, mais ceux-ci se montrent teintés en bleu clair avec une coloration plus foncée aux points où ils se renflent et se ramifient. L'amidon imprègne donc ce tissu dont il fait intimement partie. Si, après avoir bien lavé l'*aspergillus*, on le broie avec de l'eau froide, celle-ci se colore à peine par l'iodure iodé, tandis qu'à l'ébullition une partie de l'amidon, qui est à l'état soluble, se dissout et le réactif iodé colore en bleu intense la liqueur refroidie et filtrée. Mais l'*aspergillus* qu'on a épuisé par l'eau bouillante retient encore les deux tiers de son amidon à l'état insoluble.

Le dosage de l'amidon de l'*aspergillus* ne peut guère se faire par les méthodes ordinaires à cause des grandes quantités d'albumine et d'hydrates de carbone divers qui l'accompagnent. Un procédé qui m'a donné de bons résultats consiste à solubiliser cet amidon, puis à l'estimer colorimétriquement.

Comme on le sait par les recherches de Béchamp, la première action des acides concentrés froids sur l'amidon est de le rendre soluble. On mêle donc intimement 1 gr. d'*aspergillus* finement pulvérisé avec 5 gr. d'acide chlorhydrique aux deux tiers. Deux heures après, on délaie avec 40 ou 50 parties d'eau, on neutralise par l'ammoniaque, on ajoute un peu d'acide acétique pour permettre la coagulation de l'albumine et on fait bouillir quelques minutes. On complète ensuite le poids du mélange à 51 gr. et on le jette encore chaud sur un filtre couvert. D'autre part, on a préparé une liqueur type en dissolvant à froid 0^{gr},10 d'amidon séché à 100° dans 1 cc. d'acide chlorhydrique aux 2/3 et complétant à 400 cc. Après avoir obtenu les deux solutions d'amidon, on en mesure un même volume dans deux tubes à essai d'égal diamètre, on y verse une quantité suffisante d'eau iodée, puis on ajoute de l'eau à la solution d'amidon d'*aspergillus* jusqu'à ce que sa teinte soit celle de la solution type, ce qu'il est facile d'apprécier à moins de 1/10°. On mesure de nouveau les deux liqueurs et l'on n'a plus qu'à calculer la quantité d'amidon cherchée.

J'ai pu ainsi doser jusqu'à 4,5 0/0 d'amidon dans l'*aspergillus* mycélien nourri à 35-40° avec du lévulose ou du glucose; avec l'arabinose, il s'en est produit 2,78; avec l'isodulcite, 4,85; avec la mannite, 1,14. Les cultures sur glucose faites à froid dont on a retardé la sporulation par une forte dose de nitrate d'ammoniaque, contiennent encore de l'amidon, mais en bien moindre proportion. Avec la dulcite, la pinite, la québrachite et les inosites, l'*aspergillus* sporule toujours et n'élabore de l'amidon qu'à froid. Avec la glycérine (2 0/0), les spores n'ont pu germer à chaud, tandis que la culture à froid a très bien marché et était riche en amidon. Avec le raffinose, il ne s'est formé d'amidon ni à chaud ni à froid.

J'ajouterai que les liquides des cultures faites à chaud donnent toujours par le réactif iodé un bleu qui tire plus ou moins sur le violet; elles peuvent contenir jusqu'à 1 p. 1000 d'amidon. Sous l'influence de l'acide libre de la liqueur, ainsi que d'une diastase sécrétée par la mucédinée, une partie de l'amidon du tissu se dissout, puis se transforme en dextrine et glucose, autodigestion qui empêche ainsi l'amidon de s'accumuler dans l'*aspergillus*. J'ai trouvé fréquemment dans 100 cc. de liquide de culture de 24 heures, 0^{sr},70 de glucose et 0^{sr},35 de dextrine (dosés au polarimètre et à la liqueur de Fehling avant et après l'action de ClH à chaud), mais je n'ai jamais vu l'iode colorer en bleu le liquide des cultures faites à froid, même quand l'*aspergillus* contenait de l'amidon.

L'amidon n'ayant été que rarement signalé chez les champignons (1), je me suis appliqué à isoler celui de l'*aspergillus*. J'ai pu l'obtenir à l'état d'amidon soluble en chauffant à 100° pendant une demi-heure l'*aspergillus* bien divisé avec de l'eau contenant 0,15 0/0 AzHO³, filtrant chaud, neutralisant par AzH³, précipitant l'amidon dissous par BaO, décomposant le précipité par CO², filtrant bouillant, concentrant la liqueur et en précipitant l'amidon par l'alcool. L'amidon ainsi obtenu de premier jet a environ $\alpha_p = +150^\circ$. En le redissolvant dans l'eau, reprécipitant par BaO, etc., je l'ai amené à $\alpha_p = +177^\circ$ en solution chaude à 1 0/0, cet amidon étant trop peu soluble pour pouvoir être observé en liqueurs chaudes plus concentrées. Or, de l'amidon soluble obtenu par ClH et l'alcool m'a donné $\alpha_p = +185^\circ$ en solution à 1 0/0 dans l'eau chaude (2).

(1) Voir BOURQUELOT dans *Journ. de Ph. et de Ch.*, t. 24, 3^e série, p. 197. Aux quelques champignons contenant de l'amidon cités par cet auteur, il convient d'ajouter le *pholiota caespata* que, dans une récente excursion dans la forêt de Fontainebleau, M. Dufour et moi avons trouvé donnant avec l'iode la réaction de l'amidon.

(2) De l'amidon anhydre dissous dans ClH a présenté $\alpha_p = +199^\circ$ pour une

D'autre part, cet amidon se transforme finalement en glucose sous l'influence de la diastase ou de l'acide sulfurique étendu. Il est donc identique à l'amidon des végétaux supérieurs.

IV. — Un autre fait curieux que j'ai observé au cours de ces recherches se rapporte à la racémo-inosite. A chaud, l'*aspergillus* la consomme sans la dédoubler et la liqueur de culture reste sans action sur la lumière polarisée. A froid, au contraire, il la dédouble et consomme l'inosite droite la première, de sorte qu'au moment où la sporulation commence, la liqueur de culture devient lévogyre et contient de l'inosite gauche.

V. — Voilà donc une mucédinée qui, après avoir absorbé un sel ammoniacal, le décompose, s'en assimile une partie et excrète le reste de l'acide minéral qu'il ne peut utiliser. En présence de ce résultat, on peut se demander si les végétaux supérieurs ne se comportent pas de même avec les sels qu'ils puisent dans la terre. A ces sels, ils empruntent les bases qu'on rencontre dans leurs sucres à l'état de citrates, malates, tartrates, etc. ; mais que sont devenus les acides minéraux qui y étaient combinés dans le sol ? Si une partie du soufre des sulfates, du phosphore des phosphates sert à constituer les matières albuminoïdes, il n'en est pas de même du chlore qui n'entre nullement dans la molécule des principes élaborés par le végétal, et, quand la plante absorbe par exemple la potasse à l'état de chlorure, comme dans la carnallite ou la kaïnite, que fait-elle donc du chlore de ce chlorure ? Or, cette potasse se retrouve dans les cendres en partie à l'état de phosphate, de sulfate ou de chlorure, mais surtout de carbonate de potasse qui en forme quelquefois le tiers, carbonate qui provient de la combustion de sels organiques de potasse des sucres de la plante.

Ce que j'ai vu de l'*aspergillus* me porte ainsi à croire que les plantes supérieures doivent également se débarrasser des acides minéraux qui leur sont inutiles et que l'excrétion acide, qui a été reconnue à leurs racelles, pourrait bien être due à ces acides, soit libres, soit peut-être combinés à des matières organiques. C'est là une hypothèse que je me propose de vérifier.

N° 195. — Recherches sur les champignons ; par M. C. TANRET.

Mon étude sur la végétation de l'*aspergillus niger* m'a naturellement amené à rechercher si la membrane cellulaire qui constitue le

concentration de 19 0/0 ($p = 7^{\circ}, 35$, $V = 43^{\circ}$, $\alpha = 34^{\circ}$, $l = 1$) ; cette solution ramenée par addition d'eau à 2 0/0 d'amidon donnait pour celui-ci $\alpha_p = +140^{\circ}$, et à 10/0 $\alpha_p = +185^{\circ}$. C'est un décroissement de pouvoir rotatoire avec la dilution qui ne me paraît pas encore avoir été signalé pour l'amidon soluble.

squelette de cette mucédinée avait la même composition que chez les autres champignons. J'ai donc épuisé du mycélium d'*Aspergillus* successivement par l'eau, l'alcool, l'éther, la soude à 5 0/0 froide et l'acide sulfurique chaud à 2 0/0, comme on le fait pour la préparation de la cellulose ordinaire. Appliqué aux champignons, ce traitement donne l'ancienne fongine *azotée* de Braconnot, devenue depuis la métacellulose de Frémy, la cellulose des champignons (*Pilzcellulose*) de de Bary, la mycine de Tschirch. On sait maintenant, grâce aux travaux de Gilson (1) et de Winterstein (2), que cette fongine contient de la chitine ou un corps analogue; d'après Gilson (3), un certain nombre de champignons ainsi épuisés laisseraient même un résidu constitué par de la chitine pure.

J'ai analysé la fongine d'*Aspergillus* : elle m'a donné moins de carbone et d'azote que la chitine. En la chauffant à 100° avec de l'acide chlorhydrique fumant ou à 170° avec de la potasse caustique, j'ai bien obtenu du chlorhydrate de glucosamine et de la chitosane, mais en moindre proportion qu'avec un même poids de chitine d'articulés. D'après ses produits de dédoublement, cette fongine contenait bien de la chitine, mais ce n'était pas de la chitine pure.

En reprenant la fongine d'*Aspergillus* par de la soude froide à 1,5 0/0, j'ai vu qu'une partie se dissolvait, puis qu'en acidulant cette solution, il s'y formait un précipité gélatineux abondant. Le dernier traitement par l'acide sulfurique étendu auquel avait été soumis le produit, avait donc rendu soluble dans la soude un principe qui ne l'y était pas auparavant. Grâce à cette action de l'acide, on dédouble ainsi la fongine en deux parties, l'une insoluble et l'autre soluble dans la soude. Je les étudierai successivement.

Produit insoluble. — L'*Aspergillus* bien divisé et déjà épuisé par l'eau ammoniacale et l'alcool bouillant, a été mis à macérer plusieurs jours dans une solution de soude à 5 0/0, puis lavé et chauffé 12 heures à 100° avec de l'acide sulfurique à 1,5 0/0. Après l'avoir lavé, on l'a fait macérer de nouveau pendant 2 jours dans la soude à 2 0/0. La partie restée insoluble a été ensuite lavée à fond, séchée et analysée. En même temps que sa composition, je rapporte celle que j'ai trouvée à la fongine avant ce dernier traitement à la soude, ainsi que celle que les auteurs assignent à la chitine des articulés.

(1) *Bull. Soc. chim.*, 9 novembre 1894, t. 41, p. 1099 et 1109,

(2) *Berichte* (16 novembre 1894; *Soc. chim. de Berlin*), t. 27, p. 3113.

(3) *Comptes rendus*, 1895, t. 120, p. 1000.

	FONGINE avant NaOH.	FONGINE après NaOH.	CHITINE.
C.....	45.38	46.28	45.16 à 46.80
H.....	6.83	6.63	6.18 6.96
O.....	43.69	40.79	" "
Az.....	4.10	6.30	6.32 7.00

Le produit insoluble dans la soude a donc la composition de la chitine. En présence de ces résultats, j'ai préparé la fongine de 3 autres champignons très différents : *claviceps purpurea* (ergot de seigle), *boletus edulis* (cèpe), *polyporus officinalis* (agaric blanc). Puis le produit a été traité par la soude après le dernier épuisement de 10 heures au bain-marie bouillant avec l'acide sulfurique étendu. L'azote a été dosé par la méthode de Dumas-Dupré, avant et après le traitement à la soude.

	CLAVICPS.	POLYPORUS.	BOLETUS.	ASPERGILLUS.
Az avant.....	4.50	1.78	"	4.10
Az après.....	7.42	3.35	5.9	6.30

Les produits chauffés avec ClH donnaient du chlorhydrate de glucosamine et avec KOH de la chitosane ; ils contenaient donc de la chitine, mais dans quelle proportion ? Pour le savoir, on a chauffé 4 gr. de chacun d'eux en matras scellé pendant 30 minutes avec 20 grammes de ClH fumant, et dans deux autres avec la même quantité d'acide, 4 gr. de chitine de crabes et 2 gr. de chlorhydrate de glucosamine. Au bout de 2 jours on a recueilli à la trompe les cristaux qui s'étaient déposés dans chaque matras avec plus ou moins d'une matière noire ; après lavage à l'alcool, on les a séchés à l'air, puis épuisés par l'eau. Dans la solution incolore, on a dosé au polarimètre le chlorhydrate de glucosamine en prenant $\alpha_D = +72^{\circ},5$. Dans le matras témoin ne contenant que ClH et du chlorhydrate de glucosamine, il ne s'était déposé d'une eau-mère assez colorée que 1^{er},33 de sel, et 0^{er},67 étaient restés dissous ou partiellement décomposés ; on a donc ajouté 0^{er},67 à chaque poids de chlorhydrate de glucosamine obtenu.

Voici les quantités de chlorhydrate de glucosamine et de produit noir insoluble qui ont été trouvées :

	CHLORHYDRATE de glucosamine.	PRODUIT ROSE.
	gr	
Avec la chitine de crabes	3,90 soit 82.5 %	0.026
Avec l'aspergillus	3.30 82.5	0.08
Avec l'ergot	1.88 47.0	1.35
Avec l'agaric blanc	1.63 40.8	1.14
Avec le cèpe	1.58 39.5	0.52
Avec le chlorhydrate de glucosamine.....		0.006

L'aspergillus seul avait donc fourni de la chitine pure, tandis que les autres produits en contenaient moins de 50 0/0. La chitine entre pour 15 0/0 dans la composition de l'aspergillus.

J'ajouterai que je n'ai pu déceler de chitine dans la levure de bière (*saccharomyces cerevisiæ*). 1,500 gr. de levure fraîche, représentant 375 gr. de matière sèche, n'ont laissé, après traitement par l'alcool, l'éther, la soude, l'acide et la soude, que 0^{gr},65 d'une matière contenant 4,24 0/0 d'azote.

Produit soluble dans la soude. Fongose. — Pour obtenir ce produit avec l'aspergillus, la levure et l'ergot, on précipite par un acide la solution sodique dans laquelle on les a fait macérer après leur traitement à chaud par l'acide sulfurique à 1,5 0/0. On jette sur des filtres sans plis, on lave les précipités et on les sèche sur des assiettes.

Avec le cèpe et l'agaric blanc, le procédé doit être un peu modifié. Comme pour les premiers le précipité fait gelée avec l'eau, on acidifie la solution alcaline par l'acide acétique et on ajoute plusieurs volumes d'alcool à 95°. Le précipité ainsi formé se lave bien à l'alcool à 60°. Avec l'agaric, le produit de la digestion à chaud avec l'acide sulfurique se prend en une masse gélatineuse compacte qu'on est obligé de pulper et de traiter directement par la soude ; la solution alcaline est encore précipitée par l'acide acétique et l'alcool. Après avoir été séché, ce précipité est lavé à l'alcool à 30° bouillant.

Tous ces précipités sont légèrement solubles dans l'eau, surtout ceux de l'agaric et des cèpes ; ils y deviennent à peu près insolubles quand ils ont été déshydratés. Leur composition est voisine de celle de la cellulose, autant qu'on peut l'affirmer pour des corps amorphes qui ne présentent pas de critérium net de pureté. Je propose de leur donner le nom de fongose. Voici les résultats de leurs analyses, déduction faite des cendres qui s'élevaient à

0,11 0/0 pour ceux qui avaient été lavés à l'eau et à 2,3 0/0 pour ceux qui l'avaient été à l'alcool.

	ASPER- GILLUS.	CLAVICEPS.	SACCHARO- MYCES ?	POLYPORUS.	CALCULÉ pour $C^{12}H^{10}O^{10}$.	CALCULÉ pour $C^{12}H^{12}O^{10}$.
C.....	44.34	44.37	44.48	44.45	44.44	44.17
H.....	6.77	6.49	6.79	6.75	6.18	6.75
O.....	48.49	48.90	48.43	48.38	49.38	49.03
Az.....	0.40	0.24 ¹ à 1	0.30 à 0.78	0.42	»	»

¹ Le produit analysé avait été régénéré de son acétine.
² Le produit retiré de la levure de bière, qu'on a improprement appelé cellulose (car il ne donne pas les réactions de la cellulose), devient ainsi une fongose. Schlossberger avait trouvé à cette cellulose non modifiée par les acides la composition suivante, déduction faite de la cendre s'élevant à 0,1 : C 44.9; H 6.7; Az 0.5; O 47.9.

Tous ces corps ont donné à l'analyse de l'azote que j'attribue à quelque impureté, une matière albuminoïde sans doute que n'aura pu enlever le traitement par la soude qui précède celui par l'acide. En effet, en fractionnant les traitements de la levure par l'acide et la soude, j'ai trouvé 0,78 0/0 d'azote dans le premier et 0,30 dans le troisième.

Ces hydrates de carbone ne se dissolvent pas dans la liqueur de Schweitzer ; et quand on les traite par l'acide sulfurique à 90 0/0, puis par l'eau et l'iode, ou mieux par le chlorure de zinc et l'iode, ils ne donnent pas de coloration bleue, comme le fait la cellulose dans les mêmes conditions, même celle qui a été rendue soluble dans les alcalis par l'action à haute température de l'acide sulfurique étendu.

Mais, comme la cellulose, ils ne donnent par hydratation que du glucose ordinaire. Les acides ne les hydrolysent que difficilement ; mais si on les traite à froid par 5 fois leur poids d'acide sulfurique à 90 0/0, ils se dissolvent en quelques heures en donnant une liqueur rouge violacé foncé qui, étendue d'eau, dépose des flocons d'une matière noirâtre (1). On a saturé par CO^3Ca , passé à la trompe, puis, après addition de 2 0/0 de SO^4H^2 , chauffé la liqueur au bain-marie bouillant en prenant de temps en temps les pouvoirs réducteur et rotatoire du sucre formé. Au bout de 12 heures, l'hy-

(1) Cette matière paraît constituer l'impureté des corps étudiés ; elle a donné à l'analyse 8.37 0/0 d'Az. La fongose de la levure précipitée la première et contenant 0.78 0/0 d'Az en a laissé déposer par gramme 0^{re},075, entraînant ainsi la majeure partie de l'azote.

droyse était achevée. On a alors saturé de nouveau par CO^2Ca , concentré, repris par l'alcool et mis à cristalliser. Dans chaque cas, on a obtenu du glucose cristallisé qui a présenté $\alpha_D = +50^\circ,90$ avec l'agaric, $\alpha_D = +50^\circ$ avec la levure et le cèpe, $\alpha_D = +49^\circ,06$ avec l'aspergillus et $\alpha_D = +51^\circ$ avec l'ergot (rapporté à $\text{C}^6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

Ethers acétiques. — On a pu acétyleter ces fongoses en les chauffant avec de l'anhydride acétique (10 p.) et de l'acétate de soude (0,5 p.). A $135\text{--}140^\circ$, elles se sont gonflées lentement sans se dissoudre, et au bout de 2 heures le tout s'était presque solidifié. Après avoir laissé refroidir, on a ajouté une grande quantité d'eau et la masse s'est contractée sous forme d'épaisses membranes élastiques très légères. Dans une autre éthérification faite à $145\text{--}150^\circ$, les fongoses se sont lentement dissoutes en donnant une solution très épaisse. Après 4 h. 30 de chauffe, on a laissé refroidir et traité par l'eau ; les acétines précipitées avaient le même aspect que les précédentes.

Ces acétines sont saponifiées avec la plus grande facilité par les alcalis étendus dans lesquels elles se dissolvent à froid. Leur analyse au moyen de liqueurs titrées est ainsi des plus simples. Les éthers obtenus à $135\text{--}140^\circ$ ont donné par saponification : ceux de l'aspergillus et de l'ergot, 47,55 0/0 d'acide acétique ; celui de la levure, 48,64, et celui de l'agaric blanc, 55. La formule d'un éther diacétique $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^3(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2)^2$ exigeant 48,77 0/0 d'acide acétique, et celle d'un éther triacétique $\text{C}^6\text{H}^6\text{O}^3(\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2)^3$, 62,5 0/0, les trois premiers éthers obtenus étaient donc diacétiques.

Les éthers préparés à $145\text{--}150^\circ$ étaient triacétiques ; mais l'éthérification de celui de l'agaric était seule complète. Cet éther a donné 62,9 0/0 d'acide acétique, et ceux de l'aspergillus et de l'ergot, 60 0/0. On sait que Schützenberger a obtenu avec la cellulose un éther triacétique.

Ces éthers sont insolubles dans l'eau et l'alcool ; les diacétiques se gonflent beaucoup dans le chloroforme qui n'en prend que fort peu, mais l'éther triacétique de l'agaric blanc s'y dissout en donnant une liqueur très épaisse. Ils sont solubles dans l'acide acétique cristallisable bouillant. Ces acétines sont lévogyres : $\alpha_D = 22$ à 26° en solution acétique ; $\alpha_D = -52^\circ$ pour celle d'agaric en solution chloroformique.

Action des alcalis. — On a vu que les fongoses se dissolvent dans la soude et la potasse caustiques ; elles se comportent donc comme des acides, mais des acides très faibles, car l'acide carbonique suffit pour les précipiter. Quand on additionne leurs solutions alcalines de plusieurs volumes d'alcool, on obtient des précipités

qui, lavés modérément à l'alcool, restent encore solubles dans l'eau après leur dessiccation ; mais si les lavages sont longtemps continués, l'alcool les décompose partiellement et l'eau ne fait plus que les gonfler en en dissolvant à peine. Les sels ainsi obtenus avec la soude caustique et solubles dans l'eau répondent à la formule $(C^6H^{10}O^5)_3NaOH$ (trouvé $NaOH$: 7,24 0/0 avec l'ergot ; 8,89 avec l'agaric ; 7,80 avec la levure ; 7,4 avec l'aspergillus ; calculé 7,62).

Le sel sodique de la fongose de l'aspergillus, lavé à fond à l'alcool absolu, ne retenait plus que 4 0/0 $NaOH$, ce qui correspond exactement à la formule $(C^6H^{10}O^5)_6NaOH$. La fongose aurait ainsi un poids moléculaire au moins égal à celui qui correspondrait à la formule $(C^6H^{10}O^5)_6$.

En dissolvant les fongoses dans une solution de potasse caustique titrée, puis neutralisant par l'acide sulfurique, j'ai vu que leur acidité correspondait pour 1 gr. à $0^{sr},0075 SO^4H^2$.

Les sels solubles de la fongose d'aspergillus sont dextrogyres : $\alpha_D = +25^\circ$. Un excès d'alcali fait baisser et même disparaître la rotation, mais celle-ci reparait par une addition ménagée d'acide.

Les fongoses sont insolubles dans l'ammoniaque.

En résumé, après un traitement de l'aspergillus niger par l'eau, l'alcool, l'éther, la soude caustique froide et l'acide sulfurique étendu, on obtient un résidu qui contient de la chitine associée à un hydrate de carbone, une fongose que l'action prolongée de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus et chauds rend soluble dans les alcalis caustiques. Cette fongose ou une autre voisine a été retrouvée dans la levure, l'ergot de seigle, l'agaric blanc et le cèpe, champignons assez différents pour qu'on puisse admettre provisoirement son existence dans tous les champignons. Quant à la chitine observée déjà par Gilson et Winterstein dans de très nombreux champignons, elle n'existe pas dans la levure, ce qui fait des *saccharomyces* une classe bien à part.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Relation entre la polymérisation des corps liquides et leur pouvoir dissociant sur les électrolytes ; Paul DUTOIT et M^{lle} E. ASTON (*C. R.*, t. 125, p. 240 ; 26,7.97). — On sait que les corps hydroxylés, eau, alcools et acides de la série grasse, acide ni-

trique, etc., sont seuls susceptibles de donner des solutions fortement conductrices. Ces corps sont, d'après MM. Ramsay et Shields, polymérisés à l'état liquide. Les auteurs ont trouvé qu'il y avait une relation nécessaire entre la polymérisation du dissolvant et la dissociation électrolytique. Cette dernière ne se produit que lorsqu'on emploie des dissolvants polymérisés. Ils ont exécuté des mesures de conductibilités électriques sur des dissolvants tels que le propionitrile, l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylpropylcétone, le nitroéthane, liquides que la méthode des ascensions capillaires et certaines de leurs propriétés désignent comme devant être polymérisés. Les solutions des électrolytes suivants ont été étudiées à cet effet : acides benzoïque, salicylique, cinnamique, acétique, sulfocyanates de potassium, d'ammonium, salicylates de lithium, de sodium, HgCl^2 , AgAzO^3 , NaBr , CdBr^2 , CdI^2 , etc. Il n'est pas nécessaire que le dissolvant soit un corps hydroxylé ou même oxygéné (propionitrile).

G. ANDRÉ.

Sur les poids atomiques de l'azote, du chlore et de l'argent;
A. LEDUC (*C. R.*, t. 125, p. 299; 2.8.97). — L'auteur admet les poids atomiques suivants :

$$\text{O} = 16 \text{ (base)}; \quad \text{Az} = 14.005; \quad \text{H} = 1.0076;$$

$$\text{Cl} = 35.470; \quad \text{Ag} = 107.916. \quad \text{G. ANDRÉ.}$$

Sur l'éther anisoyl-acétyl-acétique et ses dérivés; A. SCHOONJANS (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 33, p. 810-820). — L'auteur a appliqué la méthode de M. Claisen à fixer l'anisoyle sur l'éther acétyl-acétique; il a de même traité le produit par l'ammoniaque et obtenu l'éther anisoyl-acétique (Éb. 140-142° sous 10^{mm}).

Ce dernier composé agit sur l'hydroxylamine (fus. 143°). En le distillant il reste comme résidu des aiguilles fus. 191° qu'il considère comme l'acide déhydroanisoylacétique (réaction parallèle de celle de l'éther acétylacétique).

M. DELACRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

**N° 196. — Nouvelles expériences sur la liquéfaction du fluor ;
par MM. MOISSAN et J. DEWAR.**

Dans un premier mémoire nous avons démontré qu'il était possible de liquéfier le gaz fluor (1). Nous indiquerons dans ce travail quelques expériences nouvelles sur ce sujet.

Liquéfaction du fluor. — Nos derniers essais de liquéfaction ont été poursuivis au moyen d'un appareil semblable à celui que nous avons décrit précédemment, c'est-à-dire formé d'un réservoir de verre soudé à un tube de platine et en contenant un autre plus petit à l'intérieur; seulement chacun de ces tubes de platine portait un robinet à vis de telle sorte qu'il était facile à un moment donné d'éviter la communication, soit avec l'air atmosphérique, soit avec le courant de fluor. Ce petit appareil était disposé dans un récipient de verre à double paroi de forme cylindrique, et contenant l'air liquide. Ce récipient était en communication avec une pompe à vide d'une part, et avec un manomètre d'autre part.

Dans une série d'essais préliminaires, on avait déterminé exactement les températures d'ébullition de l'oxygène liquide aux pressions indiquées par le tube manométrique.

Dans nos expériences précédentes, nous avons établi que le fluor ne se liquéfiait pas à la température d'ébullition de l'oxygène à la pression atmosphérique.

Nous avons reconnu aujourd'hui qu'en répétant la même expérience, avec de l'air liquide récemment préparé, le fluor se liquéfiait aussitôt que ce liquide entraînait en ébullition à la pression ordinaire.

Nous avons répété notre ancienne expérience, avec l'oxygène

(1) H. MOISSAN et J. DEWAR, Sur la liquéfaction du fluor (*C. R.*, t. 124, p. 1202).

liquide comme réfrigérant, et nous avons constaté que la liquéfaction du fluor se produisait par l'évaporation de cet élément sous une pression de 32°,5 de mercure.

Nous pouvons déduire de cette expérience que la température d'ébullition du fluor est très voisine de -187° .

Essais de solidification. — Lorsque la petite ampoule de verre a été remplie au $\frac{3}{4}$ de fluor liquide, nous avons fermé les deux robinets à vis, et nous avons produit l'ébullition rapide de l'air liquide qui servait de substance réfrigérante. Dans ces conditions, on atteint la température de -210° . Le fluor n'a pas présenté trace de solidification ; il a conservé une mobilité très grande.

Pour compléter cette expérience, il eut fallu produire l'ébullition rapide du fluor liquide ainsi obtenu ; nous espérons y arriver dans des recherches ultérieures.

Lorsque l'on a répété plusieurs fois cet essai, il est arrivé un léger accident, à l'un de nos petits appareils contenant le fluor, l'air atmosphérique est rentré jusque dans l'ampoule de verre. Cet air s'est immédiatement liquéfié, et en peu d'instant nous avons obtenu deux couches liquides superposées : la couche supérieure, incolore, était formée d'air liquide, et la couche inférieure, d'un jaune pâle, était du fluor.

Dans une autre expérience, afin d'être bien certain d'éviter toute rentrée d'air, le fluor a été amené, à l'état liquide, dans un tube de verre, puis l'extrémité du tube de verre a été ensuite scellée à la lampe. Ce tube scellé, contenant le fluor liquide maintenu longtemps à la température de -210° (ébullition rapide d'une grande quantité d'air atmosphérique liquide) n'a pas donné trace de corps solide.

Densité du fluor liquide. — Pour déterminer la densité du fluor liquide, nous avons mis en contact avec ce corps un certain nombre de substances dont les densités étaient exactement connues. En choisissant des substances dont les densités sont assez voisines les unes des autres, il est facile de voir celles qui surnagent ou qui tombent dans le liquide. Cette méthode détournée, connue depuis longtemps du reste, était la plus commode pour ces expériences délicates. Nous avons tout d'abord commencé par nous assurer que le fluor liquide n'agissait pas sur ces substances. Pour cela nous avons placé un cristal de sulfocyanure d'ammonium ($D. = 1,31$) au fond d'un tube de verre entouré d'air liquide en pleine ébullition. On a fait arriver ensuite un courant de gaz fluor au fond du tube de verre au moyen d'un ajutage de platine.

Le fluor s'est liquéfié rapidement, et le sulfocyanure d'ammo-

nium n'a pas été attaqué. On a répété la même expérience avec un fragment d'ébonite ($D. = 1,15$), de caoutchouc ($D. = 0,99$), de bois ($D. = 0,96$), d'ambre ($D. = 1,14$) et d'oxalate de méthyle ($D. = 1,15$). Il est important, dans ces expériences, que les diverses substances que nous venons d'indiquer soient maintenues un certain temps à la température de -200° .

Dans un de nos essais, un fragment de caoutchouc, ayant été insuffisamment refroidi, a pris feu à la surface liquide et a brûlé complètement avec un vif éclat, sans produire aucun dépôt de carbone (1).

Voici comment l'expérience a été conduite : Dans un tube de verre, fermé à l'une de ses extrémités et dont la partie inférieure a été légèrement étirée, on a placé des fragments des cinq substances indiquées ci-dessus. Le tube a été plongé ensuite au tiers de sa hauteur dans l'air liquide bouillant sous une pression de 25 centimètres de mercure. Lorsque le tout a été porté à une température voisine de -200° , on a fait arriver lentement le courant de fluor gazeux. Ce dernier n'a pas tardé à se liquéfier, et l'on a vu le bois, le caoutchouc et l'ébonite nager nettement à la surface du liquide jaune pâle. Au contraire, l'oxalate de méthyle est resté constamment au fond, tandis que l'ambre montait et descendait au milieu du liquide paraissant avoir la même densité que lui. L'appareil a été agité plusieurs fois, on a augmenté la quantité de fluor liquide, les résultats ont toujours été les mêmes.

Nous pouvons conclure de cette expérience que la densité du fluor liquide est très voisine de 1,14.

Un autre point qui nous semble intéressant est le suivant :

Le petit fragment d'ambre qui nageait au milieu du fluor ne se distinguait plus du liquide qu'avec beaucoup de difficultés. Ce qui semble indiquer pour le fluor liquide un indice de réfraction très voisin de celui des corps solides.

Dans une autre expérience, nous avons liquéfié du fluor dans un tube de verre gradué au préalable. On a alors scellé le tube, qui avait été pesé avant l'expérience, et on l'a abandonné à lui-même dans un vase rempli d'air liquide à la pression ordinaire. Une heure et demie après, le tube plongeant encore de un centimètre dans l'air liquide, le liquide n'avait pas changé d'aspect. Mais peu de temps après que l'air liquide se fut évaporé, une violente détonation s'est

(1) Le morceau de caoutchouc se déplace à la surface du fluor liquide comme un morceau de sodium sur l'eau en produisant une lumière d'une grande intensité.

produite et le tube scellé et le récipient à double paroi qui le contenait ont été brisés et réduits en poussière. Ce tube scellé nous a démontré que le fluor liquide fournissait de -187° à -210° une diminution de volume de $1/14$.

Spectre d'absorption. — On a examiné au spectroscopie différents échantillons de fluor liquide, sur une épaisseur d'environ un centimètre, soit au moyen de tubes scellés, soit au moyen de notre petit appareil à condensation. Nous n'avons jamais observé de bandes d'absorption.

Magnétisme. — Le fluor liquide, placé entre les pôles d'un électro-aimant puissant, ne présente aucun phénomène magnétique. Ces expériences ont été d'autant plus nettes que nous les avons faites comparativement avec de l'oxygène liquide, ainsi que les précédentes. Elles ont été répétées plusieurs fois.

Capillarité. — La constante capillaire du fluor est plus faible que celle de l'oxygène liquide. Un tube capillaire plongé comparativement dans le fluor, dans l'oxygène, dans l'alcool et dans l'eau, nous a donné les chiffres suivants :

Hauteur du fluor liquide	3,55 ^{mm}
— de l'oxygène liquide	5
— de l'alcool.....	14
— de l'eau.....	22

Action de quelques corps sur le fluor liquide.

Hydrogène. — Du fluor liquide, maintenu dans un tube de verre, a été fortement refroidi par de l'air liquide amené à l'ébullition sous une faible pression. On a fait arriver alors à la surface du liquide jaune au moyen d'un ajutage de platine un courant lent de gaz hydrogène. Il y a eu combinaison immédiate avec production d'une flamme qui a illuminé le tube. L'expérience a été répétée en faisant tremper l'ajutage de platine, au milieu du fluor liquide. A cette température de -210° , la combinaison complète se produit encore avec un grand dégagement de chaleur et de lumière.

Essence de térébenthine. — L'essence de térébenthine, congelée et refroidie à -210° , est attaquée par le fluor liquide.

Pour réaliser cette expérience, on a placé une petite quantité d'essence de térébenthine au fond d'un tube de verre entouré d'air liquide en pleine ébullition. Aussitôt qu'une petite quantité de fluor s'est liquéfiée à la surface du carbure, la combinaison se produit

avec un grand dégagement de lumière, explosion et dépôt de charbon.

Après chaque explosion, le courant de gaz fluor, continuant à arriver lentement, une nouvelle quantité de fluor liquide se produisait et les détonations se succédaient à des intervalles de six à sept minutes. Finalement, après un intervalle un peu plus long de neuf minutes, la quantité de fluor liquéfié a été suffisante pour produire au moment de la réaction l'explosion de l'appareil (1).

Oxygène. — L'action de l'oxygène liquide a été étudiée avec beaucoup de soins parce que nous avons remarqué, dès nos premières recherches, qu'en faisant passer un courant de fluor dans l'oxygène liquide on obtenait un corps détonnant.

Si l'on fait arriver dans un tube de verre le courant du fluor à la surface de l'oxygène liquide, le fluor se dissout en toutes proportions, en donnant une coloration jaune, formant une teinte dégradée de la partie supérieure du liquide à la partie inférieure. Le fond du tube est à peine coloré. Si, au contraire, on fait arriver le fluor gazeux au fond de l'oxygène liquide, la couche jaune se produit à la partie inférieure et se diffuse lentement dans le liquide supérieur.

Ce phénomène tient à ce que les densités du fluor et de l'oxygène liquides sont très voisines.

Lorsque l'on a obtenu un semblable mélange d'oxygène et de fluor liquides, si on laisse la température s'élever lentement, l'oxygène s'évapore le premier.

Le liquide se concentre de plus en plus en fluor, puis ce dernier entre en ébullition à son tour. En effet, au début de cette ébullition, le gaz, qui se dégage, rallume une allumette, ne présentant plus qu'un point en ignition et ne porte pas le noir de fumée ou le silicium à l'incandescence. Au contraire, le gaz qui se dégage à la fin de l'expérience enflamme instantanément ces deux corps. Lorsque l'ampoule de verre est complètement vide et lorsque sa température continue à s'élever, on perçoit tout à coup un dégagement brusque de chaleur et le verre se dépolit intérieurement. Cette élévation de température provient de l'attaque du verre par le fluor gazeux qui se trouvait à son contact.

Il ne s'est produit, dans cette expérience, en employant de l'oxygène bien filtré et bien sec aucun précipité. Si, au contraire, nous prenons de l'oxygène qui soit resté plusieurs heures au contact de

(1) Dans plusieurs de nos expériences, nous avons laissé tomber par mégarde du fluor liquide sur le parquet, le bois s'est enflammé aussitôt.

l'air, le corps détonnant dont nous avons parlé dans notre précédente communication, se produit avec une grande facilité.

Dans un de nos essais, où nous avons cherché à produire une notable quantité de ce corps, nous avons eu une explosion violente qui a brisé le vase de verre dans lequel se faisait l'expérience.

En somme, le composé détonnant qui s'est produit par l'action du fluor sur l'oxygène humide, semble être un hydrate de fluor décomposable avec détonation par une simple élévation de température.

Eau. — On a congelé et refroidi à -210° une petite quantité d'eau au fond d'un tube de verre. Le fluor liquide a formé à la surface de la glace une couche mobile qui n'a pas réagi et qui s'est évaporée ensuite par élévation de température.

Mercure. — On a solidifié au fond d'un tube de verre un globe de mercure dont la surface était très brillante.

Le fluor liquide a entouré le corps simple sans lui faire perdre son aspect et son poli. En laissant la température remonter jusqu'à -187° , le fluor est entré en ébullition, le liquide a complètement disparu et l'attaque du métal par le gaz fluor qui l'entourait ne s'est produite que quand l'appareil est revenu à une température voisine de celle du laboratoire.

Conclusions. — Le fluor se liquéfie avec facilité lorsqu'on le maintient dans l'air liquide; son point d'ébullition est de -170° . Il est soluble dans toutes proportions dans l'oxygène et dans l'air liquide. Il n'est pas solidifié à -210° . Sa densité est de 1,14, sa capillarité est moindre que celle de l'oxygène liquide, il n'a point de spectre d'absorption, il n'est point magnétique.

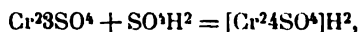
Enfin à -210° , il n'a pas d'action sur l'oxygène sec, l'eau et le mercure, mais il réagit encore avec incandescence sur l'hydrogène et l'essence de térébenthine.

N° 197. — Acides chromosulfochromiques. Chromosulfochromates alcalins; par M. A. RECOURA.

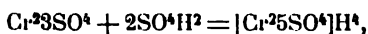
Dans des mémoires antérieurs (*Bull.*, t. 9, p. 586), j'ai démontré que le sulfate vert de chrome $\text{Cr}^3.3\text{SO}_4$, corps isomère du sulfate violet, mais qui n'est ni un sulfate, ni un sel de chrome, possède une grande activité de combinaison, et qu'en particulier il se combine très facilement avec l'acide sulfurique ou les sulfates métalliques, en donnant naissance à des composés complexes que j'ai

appelés les acides chromosulfuriques et les chromosulfates métalliques.

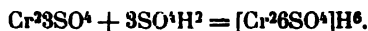
Acide chromosulfurique bibasique :



Acide chromodisulfurique tétrabasique :



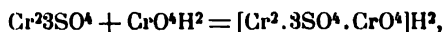
Acide chromotrisulfurique hexabasique :



Dans ces acides et dans leurs sels, tout l'acide sulfurique et l'hydrate de chrome sont dissimulés à la plupart de leurs réactifs ordinaires, c'est-à-dire engagés dans un radical, et on doit, ainsi que je l'ai montré, les considérer comme des acides à radical complexe, comme l'acide ferrocyanhydrique.

Je vais décrire dans ce mémoire des composés analogues qu'on obtient par la combinaison du sulfate vert de chrome, non plus avec l'acide sulfurique et les sulfates, mais avec l'*acide chromique* et les *chromates*. Ce sont les *acides chromosulfochromiques* et les *chromosulfochromates*.

Acide chromosulfochromique :



Acide chromo-sulfo-dichromique :



Acide chromo-sulfo-trichromique :



Mode de formation. — Voici une expérience qui permet de mettre en évidence bien simplement l'existence de ces composés.

On mêle une dissolution renfermant *une molécule* du composé vert $\text{Cr}^2.3\text{SO}^4$ avec une dissolution renfermant *une molécule* d'acide chromique ou de chromate de potasse. La combinaison a lieu instantanément, car l'acide sulfurique et l'acide chromique sont dissimulés tous les deux, au moins à quelques-uns de leurs réactifs. C'est ainsi que la liqueur ne précipite ni par le chlorure de baryum, ni par l'azotate d'argent, à condition toutefois d'observer certaines précautions que j'indiquerai plus loin. On doit donc admettre que l'acide chromique ou le chromate de potassium s'est combiné avec le composé vert.

Une autre preuve peut être donnée de la combinaison du chromate de potassium avec le composé $\text{Cr}^3.3\text{SO}^4$. Si on évapore la dissolution, on obtient une matière brune soluble dans l'eau ; mais si on la maintient ensuite à l'étuve à une température de $130-150^\circ$ pendant 24 heures, elle devient complètement insoluble. Or, le chromate de potassium et le sulfate vert sont tous les deux solubles. Ils se sont donc bien combinés. On ne peut pas dire non plus qu'ils ont donné naissance par double décomposition à du chromate de chrome et à du sulfate de potasse, car, dans ce cas, celui-ci se dissoudrait dans l'eau, ce qui n'est pas (1).

On peut démontrer de même la combinaison du sulfate vert de chrome avec deux molécules d'acide chromique ou de chromate de potasse. La liqueur ne précipite ni par le chlorure de baryum ni par l'azotate d'argent, et le chromo-sulfo-dichromate de potassium desséché à 150° est insoluble dans l'eau.

De même, si l'on ajoute à une molécule $\text{Cr}^3.3\text{SO}^4$ trois molécules CrO^4H^3 , on obtient une liqueur qui ne précipite pas par le nitrate d'argent. C'est l'acide chromo-sulfo-trichromique.

Mais là s'arrête la faculté de combinaison du sulfate vert, car si on lui ajoute quatre molécules CrO^4H^3 au lieu de trois, la liqueur ainsi obtenue précipite par le nitrate d'argent, dans les mêmes conditions où la précédente ne précipitait pas.

Ces expériences mettent donc en évidence l'existence des trois acides chromo-sulfo-chromiques et des chromo-sulfo-chromates alcalins, correspondant aux trois acides chromosulfuriques et aux chromosulfates.

Préparation. — Pour isoler les acides chromo-sulfo-chromiques, il suffit d'évaporer à siccité au bain-marie les liqueurs renfermant, pour une molécule $\text{Cr}^3.3\text{SO}^4$, une, deux ou trois molécules d'acide chromique. On obtient ainsi des corps brun foncé, amorphes, très solubles dans l'eau. Leur solution est verte.

En remplaçant dans cette préparation l'acide chromique par les chromates alcalins, on obtient les chromo-sulfo-chromates alcalins. Ceux-ci, à l'état solide, ont le même aspect que les acides correspondants. A l'état dissous, le sel à une molécule de chromate est vert jaunâtre, le sel à deux molécules brun verdâtre, et le sel à trois molécules brun.

(1) Cette preuve démonstrative ne peut être faite, ni avec l'acide chromo-sulfo-chromique, ni même avec le chromosulfo-chromate de soude, qui sont toujours solubles, quelle que soit la température à laquelle on les ait chauffés. Cette insolubilité est particulière au sel de potassium.

Ce dernier ne paraît pas d'ailleurs exister à l'état solide. La masse brune que l'on obtient d'abord comme résultat de la préparation se recouvre bientôt d'efflorescences jaunes, dues au chromate alcalin qui se sépare.

Instabilité de ces composés. — Ces composés, comme les acides chromosulfuriques, sont peu stables en dissolution et se dédoublent assez facilement en sulfate de chrome et acide chromique. Cette instabilité se manifeste de plusieurs façons.

Ainsi, une dissolution faite récemment ne précipite pas par le chlorure de baryum ni par l'azotate d'argent. Mais une dissolution faite depuis 24 heures précipite par ces réactifs.

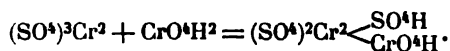
De plus, l'intégrité du radical dans lequel sont engagés SO^4 et CrO^4 n'est respectée par les réactifs de l'acide sulfurique et de l'acide chromique qu'en liqueur suffisamment étendue et par des réactifs pas trop énergiques. Ainsi, pour observer les faits que j'ai indiqués au début, il faut que les liqueurs ne renferment pas plus de 1/200 de molécule d'acide chromique ou de chromate par litre, et il faut, d'autre part, que les réactifs, chlorure de baryum, nitrate d'argent, aient une concentration qui ne dépasse pas 1/10 de molécule par litre. Dans ces conditions, on n'observe aucun précipité, alors que des solutions de même concentration d'acide sulfurique, d'acide chromique ou de chromate précipitent abondamment dans les mêmes conditions.

De plus, certains réactifs de l'acide chromique et des chromates ont la propriété de détruire la combinaison. C'est ainsi que l'azotate de plomb donne toujours un précipité dans les dissolutions de ces composés, quelle que soit leur concentration.

On voit donc par là que ces corps n'ont *en dissolution* qu'une existence éphémère et qu'ils sont assez fragiles pour qu'il soit assez délicat de manifester leur existence.

Chaleurs de neutralisation et constitution. — L'étude des chaleurs de neutralisation de ces trois acides complexes fournit des indications intéressantes sur leur constitution probable.

Je vais montrer qu'on peut admettre pour le 1^{er} composé la constitution suivante :



S'il en est ainsi, en saturant cet acide bibasique par deux molécules de soude, l'une saturera le groupe SO^4H , l'autre le groupe CrO^4H .

Pour m'assurer qu'il en est bien ainsi, j'ai mesuré la chaleur

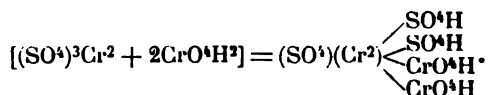
dégagée dans l'action successive de deux molécules de soude sur cet acide. La 1^{re} molécule dégage 16 cal., la 2^e 12^{cal},3 seulement. Or, 16 cal. est très voisin de la chaleur de neutralisation d'une molécule de soude par l'acide sulfurique, et 12^{cal},3 très voisin de la chaleur de neutralisation (13 cal.) d'une molécule de soude par l'acide chromique.

On peut donc considérer comme probable que, dans la neutralisation de l'acide chromo-sulfo-chromique, la 1^{re} molécule de soude sature un groupe SO³H et la 2^e un groupe CrO³H.

Ceci est confirmé par la mesure de la chaleur de neutralisation de l'acide chromo-sulfo-dichromique par 4 molécules de soude successives et de l'acide chromo-sulfo-trichromique par 6 molécules de soude successives.

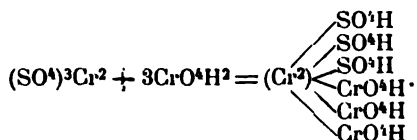
Voici les résultats trouvés et les formules de constitution qui semblent en résulter :

Acide chromo-sulfo-dichromique



1 ^{re} molécule NaOH		14,3 ^{cal}	}
2 ^e —		14,2	
3 ^e —		12	
4 ^e —		9,5	

Acide chromo-sulfo-trichromique



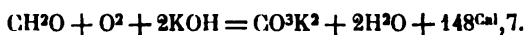
1 ^{re} molécule NaOH		13,8 ^{cal}	}
2 ^e —		11	
3 ^e —		14	
4 ^e —		11,8	
5 ^e —		9,8	
6 ^e —		9,1	

**N° 198. — Action de l'oxygène sur l'aldéhyde formique dissous;
par M. Marcel DELEPINE.**

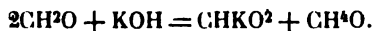
J'avais déjà signalé que l'oxygène est sans action sur la solution aqueuse d'aldéhyde formique à la température ordinaire ; par

contre, en chauffant cette même solution à 200°, j'avais constaté la disparition totale de l'oxygène de l'air enfermé dans les tubes (1). Je me suis proposé d'établir quelques conditions expérimentales de l'oxydation de l'aldéhyde formique par l'oxygène gazeux.

I. — La présence de la potasse dans la solution d'aldéhyde formique ne provoque pas l'oxydation à *froid*, malgré l'énorme dégagement de chaleur qui correspondrait à la formation d'un formiate ou d'un carbonate :



Après un mois de contact, le volume de l'oxygène était resté rigoureusement égal au volume initial; pendant ce temps, l'aldéhyde formique s'était transformé en formiate et alcool méthylique, indépendamment de la présence de l'oxygène :



II. — A 100°, une solution d'aldéhyde formique à 30 0/0 (5^{cc}), chauffée pendant 8 fois 8 heures avec l'air contenu dans un ballon scellé de 250 cc. environ, n'a absorbé aucune trace d'oxygène. Une analyse soigneuse du gaz du ballon, exécutée avec lectures sur la cuve à mercure et dessiccation du gaz après chaque manipulation, a donné exactement la composition de l'air, comme le montrent les résultats suivants :

Volume de la prise d'essai	14,5 ^{cc}
Après l'action de la potasse.....	14,5
Après l'action du pyrogallate.....	11,475
Après l'action du chlorure de Cu acide.....	11,475

Soit $\text{CO}^2=0$; $\text{O}=20,86$ 0/0; $\text{CO}=0$; Az (par diff.) = 79,14 0/0. L'oxygène pur ne réagit pas davantage que l'air.

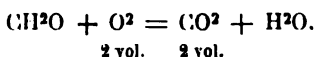
III. — Tout autres sont les résultats lorsqu'on ajoute à la solution quelques morceaux de mousse de platine. Un grand nombre d'expériences ont montré que le volume du gaz ne change pas, mais l'oxygène se trouve remplacé peu à peu par de l'acide carbonique. La rapidité de la réaction ne dépend pas de l'insolation; elle est aussi vive à l'ombre (exp. I) qu'au soleil (exp. II); c'est surtout le

(1) *Bull. Soc. chim.* (3), t. 15, p. 997; 1896.

volume ou la porosité de la mousse employée qui influe. Je citerai deux expériences faites avec de l'oxygène tout à fait pur :

	Quantité de CO ² O/O formé.	
	I.	II.
22 mars.....	0.00	0.00
23 —	11.75	"
25 —	25.00	18.95
5 avril....	81.83	45.90
1 ^{er} mai.....	100.00	100.00

Avec quelques grammes de mousse, il faut en moyenne 40 à 50 jours pour la transformation totale de 50-100 cc. d'oxygène en acide carbonique. Comme le volume de celui-ci est exactement égal à celui de l'oxygène disparu, on voit que l'équation d'oxydation est la suivante :



Il ne se fait pas trace d'acide formique, la formation de ce dernier exigeant une absorption pure et simple du gaz oxygène.

Ces expériences établissent donc que l'oxygène seul, à froid ou à 100°, ou encore en présence de potasse à froid, n'oxyde pas l'aldéhyde formique dissous. La présence de la mousse de platine permet une oxydation totale, une véritable combustion à la température ordinaire.

N° 199. — Action du chlorure d'éthylloxalyle sur les hydrocarbures aromatiques (1); par M. L. BOUVEAULT.

Chlorure d'éthyle-oxalyle et p.-xylène. — J'ai employé du p.-xylène dû à l'obligeance de M. Scheurer-Kestner. Je l'ai fait recristalliser deux fois pour avoir un produit tout à fait pur, fondant à 15°, et je l'ai employé à la manière habituelle.

J'ai obtenu avec un bon rendement le *p-xylylglyoxylate d'éthyle*, liquide incolore bouillant à 155-156° sous 10 mm. Cet éther est pur; comme la théorie le faisait prévoir, la saponification le transforme intégralement en acide p.-xylylglyoxylique que j'ai obtenu pur et anhydre par le procédé indiqué dans un précédent travail [*Bull.* (3), t. 17, p. 363]. Cet acide a déjà été décrit par A. Claus [*D. ch. G.*, t. 19, p. 230; *Bull.* (2) t. 46, p. 840] comme

(1) Voir *Bull.*, 3^e série, t. 15, p. 1020 et t. 17, p. 366.

fondant à 70-80°. Il constitue en réalité un corps très bien cristallisé fondant très nettement à 75°.

Analyse. — Trouvé : C, 66.70; H, 5.80 — calculé pour $C^{10}H^{10}O^3$: C, 67.42; H, 5.61.

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré; cette solution, chauffée à 100° dégage abondamment de l'oxyde de carbone; il reste alors une solution de l'acide p.-xylylcarbonique, que l'on précipite à l'état de pureté. Le rendement est intégral.

Chauffé avec de l'aniline cet acide cétonique subit la transformation habituelle en la *phénylimide de l'aldéhyde-2.5-diméthylbenzylique* qui bout sous 10^{mm} à 197° (corr.). Elle cristallise au bout de quelque temps de surfusion et se prend en une masse dure de cristaux fondant à 44°. Elle est très soluble dans tous les dissolvants organiques neutres, même dans la ligroïne.

Analyse. — Trouvé : Az, 6.58 — calculé pour $C^8H^8(CH^3)_2CH=AzC^6H^5$: Az, 6.70.

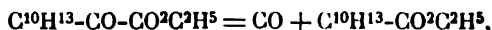
L'acide sulfurique étendu et bouillant la transforme sans difficulté dans l'*aldéhyde* correspondante, liquide incolore, à odeur d'amandes amères, bouillant à 100°, sous 10^{mm}.

Analyse. — Trouvé : C, 80.20; H, 7.52 — calculé pour $C^8H^{10}O$: C, 80.60; H, 7.46.

Elle se combine avec l'hydrazine en donnant une *hydrazone* très caractéristique qui forme de magnifiques aiguilles jaunes, fondant à 124°, peu solubles dans l'alcool.

Analyse. — Trouvé : Az, 11.04 — calculé pour $[C^8H^8(CH^3)_2CH=Az]^2$: Az, 10.68.

Chlorure d'éthyloxalyle et p.-cymène. — L'action du chlorure d'éthyloxalyle sur le p.-cymène se fait moins régulièrement que sur les hydrocarbures dont nous avons déjà parlé. Il se dégage pendant tout le temps de la réaction un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, provenant tant de la décomposition du chlorure d'éthyloxalyle lui-même que, surtout, du produit de la réaction qui se décompose à la fois suivant les deux équations



Cette dernière réaction est assez nette pour qu'on puisse isoler par la distillation fractionnée une notable quantité d'*éthylcymène*, liquide incolore d'odeur voisine de celle du cymène, bouillant à 97° sous 10^{mm} et à 205° à la pression ordinaire.

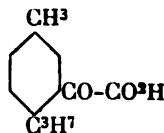
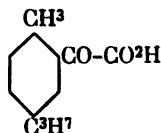
Analyse. — Trouvé : C, 88.57; H, 11.25 — calculé pour $C^{12}H^{18}$: C, 88.89; H, 11.11.

L'éther cymylglyoxylique, qui se forme en même temps, bout à 180° sous 10^{mm} ; on ne peut pas l'obtenir ainsi tout à fait pur, à cause de la présence du cymylcarbonate d'éthyle dont il ne peut être séparé, ce qui se manifeste par l'analyse qui indique un excès de carbone.

Analyse. — Trouvé : C, 73.26 ; H, 7.88 — calculé pour C¹⁴H¹⁸O³ : C, 71.80 ; H, 7.69.

L'acide cymylglyoxylique est au contraire aisément séparé de l'acide cymylcarbonique au moyen de l'acide acétique qui précipite ce dernier de ses sels sans mettre le premier en liberté. Malgré tous mes efforts, mon acide, même parfaitement desséché, s'est refusé à cristalliser. M. Claus qui a aussi préparé cet acide, par oxydation des cétones correspondantes, l'a également décrit comme huileux [*Journ. f. prakt. Ch.* t. 42, p. 508 et t. 43, p. 351 ; *Bull.* (3), t. 5, p. 808 et t. 6, p. 759]. En revanche, il a obtenu par réduction de cet acide un acide cymylglycolique crist. fondant à 123° et, par oxydation, l'acide cymylcarbonique fondant à 69° [*Journ. f. prakt. Ch.* t. 43, p. 138 ; *Bull.* (3), t. 6, p. 566].

Il me semble très vraisemblable que l'acide cymylglyoxylique que j'ai eu entre les mains était un mélange des deux isomères qui peuvent se faire dans la réaction



car la distillation sèche le décompose en un mélange d'aldéhyde et d'un acide cymylcarbonique qui est également resté liquide.

Analyse. — Trouvé : C, 74.31 ; H, 7.99 — calculé pour C¹⁴H¹⁴O² : C, 74.16 ; H, 7.68.

Il se fait en même temps, par un autre mode de décomposition



de la cymophénone, liquide légèrement jaunâtre bouillant à 220° sous 10^{mm}.

Analyse. — Trouvé : C, 85.83 ; H, 9.02 — calculé pour C²¹H²⁶O : C, 85.71 ; H, 8.84.

L'aldéhyde prend naissance dans de meilleures conditions, par l'intermédiaire de l'aniline. Sa phénylimide, huileuse, bout à 210° sous 10^{mm} ; sa décomposition fournit l'aldéhyde C¹¹H¹⁴O, huile inco-

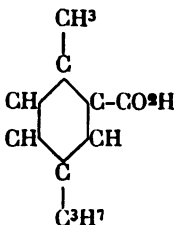
lore bouillant à 120° sous 10^{mm} et possédant une odeur mixte assez agréable d'amandes amères et de citron.

Analyse. — Trouvé : C, 81.77 ; H, 8.78 — calculé pour C¹⁴H¹⁴O : C, 81.48 ; H. 8.64.

C'est certainement un mélange des deux isomères, car, traitée par l'hydrate d'hydrazine, elle ne fournit qu'en petite quantité une *hydrazone* cristallisée qui fond à 133° ; la plupart du produit reste à l'état huileux. Cette *hydrazone* est très soluble dans les dissolvants neutres.

Cette aldéhyde, traitée par la potasse concentrée et chaude, se transforme en un mélange du sel de potassium et de l'alcool correspondant. Ce dernier bout à 128° sous 10^{mm}, son odeur se rapproche de celle de l'aldéhyde. L'acide, extrait de son sel de potassium, a été soumis à la distillation fractionnée ; il s'est dédoublé en une fraction bouillant à 170° et une autre un peu moins abondante, liquide visqueux bouillant, à 220-225°, que je n'ai pas étudié.

La fraction bouillant à 170° a laissé déposer des cristaux, qui se sont trouvés identiques à l'acide cymylcarbonique, découvert par M. Claus, fondant à 69°, auquel sa transformation par oxydation en acide méthylisophtalique impose la constitution :



Notre aldéhyde contient donc l'aldéhyde correspondant à cet acide, mais n'en est pas exclusivement formée, puisque tout l'ac. n'a pas cristallisé.

N° 200. — Acides glyoxyliques et aldéhydes dérivés des éthers de phénols ; par M. L. BOUVEAULT.

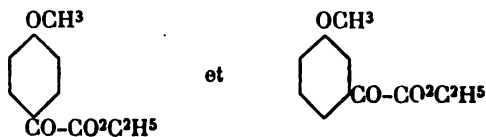
Chlorure d'éthyloxalyle et anisol. — L'anisol réagit très aisément sur le chlorure d'éthyloxalyle en présence de chlorure d'aluminium. On obtient un éther liquide d'un jaune clair, d'une odeur anisée désagréable, bouillant à 183° sous 20 mm. Ce liquide possède la composition de l'*anisolglyoxylate d'éthyle* ou *anisoylcarbonate d'éthyle*.

Analyse. — Trouvé : C, 63,67 ; H, 6,04 — calculé pour $C^{11}H^{12}O^4$: C, 63,46 ; H, 5,76.

Poids moléculaire trouvé par la cryoscopie : 199,7.

Poids moléculaire calculé : 208.

Cet éther liquide est, en réalité, un mélange des deux isomères



Le premier étant notablement plus abondant.

La saponification de cet éther donne naissance à un mélange acide d'où l'on peut facilement extraire l'acide *p.-méthoxy-phényl-glyoxylique* ou *acide p.-anisoylcarbonique*. Cet acide forme de beaux cristaux en aiguilles un peu solubles dans l'eau bouillante, très solubles dans l'alcool et l'éther, moins solubles dans le benzène. Les cristaux contiennent de l'eau de cristallisation qu'ils perdent à 100° dans le vide. L'acide anhydre fond à 93°.

Analyse. — Trouvé : C, 60,09 ; H, 4,69 — calculé pour $C^9H^8O^4$: C, 60,00 ; H, 4,44.

Cet acide a déjà été obtenu dans l'oxydation de l'anéthol, mais il n'avait pas encore été préparé synthétiquement.

Quand on le soumet à la distillation sèche, il se transforme principalement en acide anisique, fusible à 184°, ce qui établit sa constitution ; il se fait aussi une certaine quantité d'aldéhyde qu'on obtient exclusivement par le procédé à l'aniline.

Je n'ai pas cherché à extraire des eaux-mères l'acide *m.-anisoglyoxylique*, mais j'y ai démontré son existence par un procédé indirect. J'ai transformé ces eaux-mères en acide hydrazone par l'action du sulfate d'hydrazine. Le mélange des acides hydrazonés a été ensuite décomposé par la chaleur en acide carbonique et hydrazones. Le produit obtenu, soumis à la cristallisation fractionnée dans l'alcool, puis dans le benzène, se sépare très nettement en deux produits :

1° Le composé le plus abondant est presque insoluble dans l'alcool, peu soluble dans le benzène froid ; il forme de belles lamelles d'un jaune d'or, fondant à 166-167°.

C'est l'hydrazone de l'aldéhyde anisique, la synthèse directe m'en ayant fourni la preuve.

2° Le composé le moins abondant est aussi le plus soluble ; il

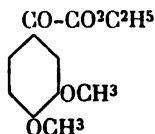
forme de belles lamelles d'un jaune d'or fondant à 152°; ce composé est isomère du premier.

Analyse. — Trouvé : C, 72,54; H, 6,23 — calculé pour $[(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{Az}]^2$: C, 71,64; H, 5,97.

Cette hydrazone est bien celle de l'aldéhyde m.-méthoxybenzylique et non pas celle de son dérivé ortho, car j'ai préparé cette dernière au moyen de l'aldéhyde méthylsalicylique; elle forme de beaux cristaux jaunes fondant à 141°.

La décomposition de ces hydrazones par la chaleur ne se fait pas aussi bien que celle des hydrazones à fonction simple; on obtient un résidu charbonneux très abondant et une petite quantité d'une huile épaisse, d'où je n'ai pu extraire le di-p.-méthoxystilbène.

Chlorure d'éthylaxalyle et vératrol. — On obtient aisément et avec un excellent rendement le *vératroylglyoxylate d'éthyle*

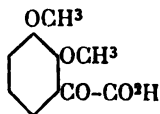


liquide incolore, assez visqueux, bouillant à 205° sous 10 mm. En remplaçant le chlorure d'éthylaxalyle par celui d'amyloxalyle, on obtient de même le *vératroylcarbonate d'amylo*, bouillant à 220-225° sous 10 mm.

La saponification de ces deux éthers conduit à l'acide *vératroylcarbonique* qui, après dessiccation et cristallisation dans le benzène, forme de petits cristaux blancs, fondant à 135-136°.

Analyse. — Trouvé : C, 57,38; H, 5,05 — calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{O}^3$: C, 57,14; H, 4,76.

Cet acide n'est pas accompagné de son isomère :



car, quand on le chauffe au-dessus de son point de fusion, il se transforme presque intégralement en acide vératrique, fournissant seulement une très petite quantité d'aldéhyde correspondante.

L'acide vératroylcarbonique a déjà été trouvé par M. Tiemann (*D. ch. G.*, t. 14, p. 141; *Bull.*, t. 30, p. 378) dans les produits d'oxydation du méthyleugénol; mais, de même que l'acide anisoylcarbonique, il n'avait pas été obtenu synthétiquement.

L'aniline le transforme très aisément en phénylimide, huile jaunâtre très visqueuse, bouillant à 235° sous 10 mm., que l'acide sulfurique convertit en *aldéhyde vératrique* ou *méthylvanilline*. Cette aldéhyde, qui jusqu'ici n'avait été obtenue qu'en partant de la vanilline, se fait avec la plus grande facilité et d'excellents rendements par le procédé que je viens d'indiquer; elle possède une odeur très différente de celle de la vanilline, très agréable aussi, mais beaucoup moins puissante. Elle bout à 154-155° sous 10 mm. et fond à 43°.

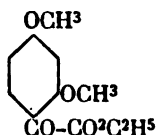
L'hydrazone de cette aldéhyde a été préparée par décomposition de l'*hydrazone de l'acide vératroylcarbonique*. Cette dernière constitue un précipité insoluble dans l'eau, insoluble également dans les dissolvants neutres habituels; comme ses homologues inférieurs, elle cristallise avec une molécule d'eau; elle fond à 184° en se décomposant.

Analyse. — Trouvé : C, 54,94; H, 5,46 — calculé pour $(C^{10}H^{10}AzO^4)^2 + H_2O$: C, 55,30; H, 5,06.

Sa décomposition donne naissance à de l'acide carbonique et à l'hydrazone de l'aldéhyde vératrique, qui forme des cristaux jaunes fusibles à 190°.

Analyse. — Trouvé : C, 66,26; H, 5,93 — calculé pour $(C^9H^{10}AzO^3)^2$: C, 65,85; H, 6,09.

Chlorure d'éthylxalyle et diméthylrésorcine. — Cette réaction donne naissance au *diméthylrésorcineglyoxylate d'éthyle*

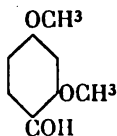


Comme dans le cas du vératrol, il ne se fait qu'un seul corps. L'acide correspondant cristallise aisément de l'eau ou de l'alcool en petits cristaux fondant à 65-70° et contenant une molécule d'eau de cristallisation qu'il ne perdent que partiellement dans le vide sec. On le déshydrate complètement en le chauffant pendant quelques heures à 100° dans le vide; on le fait ensuite cristalliser dans le benzène sec et l'on obtient le nouvel acide en beaux cristaux fondant à 108°.

Analyse. — Trouvé : C, 57,17; H, 5,10 — calculé pour $C^{10}H^{10}O^5$: C, 57,14; H, 4,76.

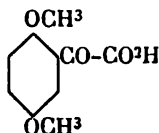
L'aniline transforme cet acide en la *phénylimide* correspondante $C^6H^3(OCH^3)^2-CH=Az-C^6H^5$, qui constitue une huile jaune et

épaisse bouillant à 245° sous 10 mm., d'où l'on extrait aisément l'aldéhyde diméthylrésorcylique



Cette aldéhyde bout à 165° sous 10 mm. et cristallise par refroidissement en beaux cristaux incolores, très solubles dans les dissolvants neutres, sauf l'éther de pétrole ; son meilleur dissolvant est l'alcool aqueux qui l'abandonne par refroidissement en belles aiguilles incolores fondant à 68°. Cette aldéhyde a déjà été préparée par les procédés de synthèse au chloroforme et méthylation subséquente (Tiemann et Parrhisius). Elle possède une très agréable odeur rappelant celle de l'héliotrope.

Chlorure d'éthyloxalyle et diméthylhydroquinone. — Je n'ai pas isolé l'éther glyoxylique qui prend naissance ni l'acide correspondant qui ne peut être que :



Je l'ai transformé directement en phénylimide, puis en l'aldéhyde *p*-diméthoxybenzylique (*diméthylgentisique*).

Cette aldéhyde, déjà obtenue par Tiemann et Parrhisius, forme de belles aiguilles incolores, fondant à 51° et très solubles dans les dissolvants neutres ; elle distille sans décomposition à 146° sous 10 mm.

N° 201. — Acides glyoxyliques-phénols ; par H. L. BOUVEAULT.

Les phénols simples, pas plus que les éthers acides des phénols polyatomiques, tels que le gaïacol, ne donnent aucune réaction avec le chlorure d'éthyloxalyle et le chlorure d'aluminium dans les conditions que j'ai déjà indiquées. Cette absence de réaction tenant à la présence de l'oxhydrile libre, j'ai songé à employer au lieu des phénols eux-mêmes des éthers aisément saponifiables, tels que leurs acétates ou benzoates. J'ai constaté que les éthers à radicaux acides des phénols ne fournissaient pas non plus la réaction attendue.

On sait d'autre part que les éthers à radicaux alcooliques des phénols se prêtent très aisément à la condensation avec le chlorure d'éthylloxalyle, j'ai donc cherché à employer de ces éthers qui soient plus aisés à saponifier que les éthers usuels, méthyliques ou éthyliques. Je me suis adressé pour cela aux éthers phényliques nitrés et j'ai obtenu les meilleurs résultats avec les éthers formés par l'acide picrique.

Chlorure d'éthylloxalyle et picrylphénol. — Le picrylphénol est obtenu en traitant le phénate de potassium en solution dans l'alcool par le chlorure de picryle; la réaction commence à froid, on la termine au bain-marie [C. Willgendt, *D. ch. G.*, t. 12, p. 1278; *Bull.* (2), t. 33, p. 488].

Le picrylphénol est traité à la manière habituelle par le chlorure d'aluminium; la réaction ne se fait pas très bien à cause de la faible solubilité du produit dans le sulfure de carbone.

On obtient un mélange de picrylphénol et de *picryl-p-oxyphénylglyoxylate d'éthyle* $C^6H^2(AzO^2)^3-O-C^2H^4-CO-CO^2C^2H^5$ que l'on traite directement par la potasse alcoolique qui le saponifie en picrate de potassium et *p-oxyphénylglyoxylate de potassium*. Presque tout le picrate se sépare, par suite de son insolubilité dans l'alcool; on chasse ensuite l'alcool, on met l'acide en liberté et on l'enlève par agitation avec l'éther; on ne peut pas l'obtenir complètement exempt d'acide picrique.

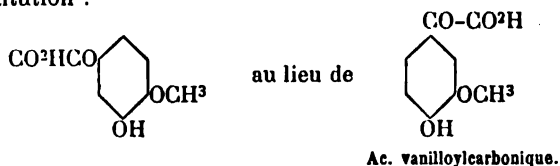
Soumis à la distillation dans le vide, cet acide se transforme en un mélange d'acide et d'aldéhyde p-oxybenzoïques. L'emploi de l'aniline pour la décomposition de l'acide p-oxyphénylglyoxylique ne m'a pas donné de bons résultats; j'en ai obtenu de préférables en employant la diméthylaniline. Cette base n'agit certainement pas à la manière de l'aniline, je crois qu'elle agit simplement comme régulateur de température. J'ai obtenu ainsi une notable quantité d'aldéhyde p-oxybenzylique que j'ai purifiée complètement au moyen de sa combinaison bisulfite.

Chlorure d'éthylloxalyle et dérivés du gaïacol. — J'ai répété la même opération sur divers dérivés du gaïacol, dans le but d'obtenir l'acide vanilloylcarbonique et par suite la vanilline. J'ai opéré avec les o- et p-nitrophénylgaïacol, le méthylène-digaïacol qui n'a pas réagi et le picrylgaïacol qui m'a donné des résultats inattendus.

En opérant comme je l'ai fait avec le picrylphénol, j'ai pu isoler un acide, très soluble dans l'eau chaude, peu soluble dans l'eau froide, possédant bien la composition de l'acide cherché, mais isomère avec lui :

Analyse. — Trouvé : C, 54.97; H, 4.18 — calculé pour $C^6H^8O^3$: C, 55.10; H, 4.08.

On sait que dans les éthers de phénols le résidu oxalique se place en para par rapport au groupe substituant; la même chose a dû arriver dans le cas qui nous occupe, le groupe oxalique s'est fixé en para par rapport au groupement OCH^3 et non pas par rapport au groupement picrique. Le nouvel acide doit donc avoir pour constitution :



N° 202. — Sur quelques dérivés du gaïacol;
par M. L. BOUVEAULT.

Les tentatives infructueuses que j'ai faites pour arriver à la synthèse de la vanilline m'ont obligé de préparer plusieurs éthers dérivés du gaïacol.

L'*o*.-nitrophénylgaïacol est obtenu dans l'action de l'*o*.-bromonitrobenzène sur le gaïacol potassé en solution alcoolique à la température du bain-marie, il forme des aiguilles d'un jaune clair, groupées en faisceau, fondant à 55° en un liquide qui bout sans décomposition à 213° sous 10^{mm}.

Analyse. — Trouvé : C, 64.28; H, 4.62 — calculé pour $OCH^3.C^6H^4-O-C^6H^4-AzO^2$: C, 63.67; H, 4.49.

Le *p*-nitrophénylgaïacol est obtenu dans les mêmes conditions que son isomère; mais il n'y a pas de réaction à 100°, il faut chauffer à 140-150° pendant 5 heures. Le produit obtenu est purifié par distillation dans le vide; il bout à 216° sous 10^{mm} et cristallise entièrement par refroidissement. L'alcool bouillant l'abandonne par refroidissement en belles aiguilles d'un jaune un peu chamoisé, fondant à 103,5-104°.

Analyse. — Trouvé : C, 64.03; H, 4.45 — calculé pour $C^{13}H^{11}AzO^4$: C, 63.67; H, 4.49.

Le picrylgaïacol se prépare par l'action du chlorure de picryle sur le gaïacolate de potasse en solution alcoolique; la réaction se fait très aisément dès la température ordinaire, on chauffe légèrement pour l'achever. On le purifie par cristallisation dans l'alcool; il fond à 117-118° et constitue de belles aiguilles jaunes.

Analyse. — Trouvé : C, 46.85; H, 3.08 — calculé pour $\text{OCH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-O-C}^6\text{H}_3(\text{AzO}^2)^3$: C, 46.57; H, 2.69.

Méthylènedigaiacol. — Ce composé s'obtient en faisant réagir le chlorure de méthylène sur le gaiacol potassé en autoclave à la température de 150°. Il forme de beaux cristaux blancs, très solubles dans les dissolvants neutres sauf la ligroïne. Il fond à 79° et bout sans décomposition dans le vide à 217° sous 10^{mm}.

Analyse. — Trouvé : C, 69.21; H, 6.48 — calculé pour $\text{OCH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-O-CH}^2\text{-O-C}^6\text{H}^4\text{-OCH}^3$: C, 69.23; H, 6.15.

N° 203. — Sur le dosage volumétrique de l'acide sulfurique combiné; par MM. Félix MARBOUTIN et Marcel MOLINIÉ.

La méthode indiquée par Windisch exige l'emploi de liqueurs de chlorure de baryum et de chromate de potassium *exactement équivalentes*. Nous nous sommes proposé de déterminer les corrections qui résultent du fait de la non-équivalence des liqueurs.

T_1 étant la valeur de l'acide arsénieux en l'iode.

T_2 étant la valeur du chromate de potassium en acide arsénieux.

I la lecture de l'iode N/50 faite sur le tiers de la prise d'essai, le poids d'anhydride sulfurique est donné par :

$$12 \frac{T_1 - I}{T_1 \times T_2}.$$

Dans nos expériences, les liqueurs de baryum et de chrome étaient sensiblement N/50, le chromate un peu supérieur à la solution de baryum; nous employions 30 cc. de chaque liqueur; le volume amené à 300 cc., on prélevait 100 cc. du liquide filtré auquel on ajoutait 5 cc. d'acide arsénieux à 4^{gr},95 par litre et on faisait l'essai oxymétrique :

1° 5 cc. de liqueur arsénieuse exigent 25.20 d'iode tels que
1 cc. = 2^{gr},5198 iode, d'où :

$$T_1 = 25,20.$$

2° 10 cc. de liqueur de chrome étendue à 100 cc. additionnée de 10 cc. d'acide arsénieux exigent 20^{cc},60 d'iode :

$$T_2 = \frac{2 \times 25,20 - 20,60}{25,2} \times \frac{5}{2} = 2,956.$$

3° 30 cc. chlorure de baryum + 30 cc. de chromate complété à

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES.												
ÉCHANTILLON D'EAU.	MÉTHODE en poids.		Lectures d'iode I.	WINDSCH.				MARBOUTIN.			Milli- grammes SO ^s par litre Win- disch. boutin.	Milli- grammes SO ^s par litre Mar- boutin.
	Prises d'essais.	Milli- grammes SO ^s par litre.		T ₁ .	T ₂ .	n.	T ₁ - I - n.	n'.	n - n'.			
Rue des Entrepreneurs (puits).....	200	1022	18,25	2,956	0,5	6,45	24,7	18,25	6,45	1031	1024	
Rue Saint-Jacques (puits).....	»	729	15,55	»	»	9,15	»	15,55	9,15	731	727	
Drain de Gareune (Saint-Germain)...	»	118	17,30	»	»	7,40	»	17,30	7,40	118	117	
Drain des Noyers (Saint-Germain)...	»	98	18,50	»	»	6,30	»	18,50	6,30	99	98	
Drain d'Herblay (Saint-Germain).....	»	124	17,00	»	»	7,70	»	17,00	7,70	122	122	
Liquor sulfurique.....	8	10,55	18,05	»	»	6,05	»	18,05	6,05	10,62	10,55	

300 cc. 100 cc. de liqueur filtrée additionnée de 5 cc. de liqueur arsénieuse exigeaient $24^{\circ},70$ d'iode.

La différence $25.2 - 24.70 = 0^{\circ},5$ mesure le tiers de la différence entre le chromate et le baryum employé. Le poids d'anhydride sulfurique se trouve donc augmenté d'une quantité équivalente à cette différence. En modifiant la formule de Windisch comme suit, on obtiendra de bons résultats.

x étant la mesure en iode du tiers de la différence entre le chromate et le baryum. On a :

$$12 \frac{T_1 - I - x}{T_1 \times T_2}$$

et dans le cas présent on aura le poids d'anhydride sulfurique par

$$12 \frac{T_1 - I - x}{2,956 \times 25,2} \times \frac{2,5198}{2,54}$$

en tenant compte de la valeur de la liqueur d'iode qui n'est pas exactement N/50. Soit :

$$(T_1 - I - x) \times 15,98 \quad \text{ou} \quad T_1 = 25,2, \quad x = 0,5.$$

Nous avons comparé les nombres ainsi obtenus avec ceux que donnent la méthode en poids et la méthode volumétrique indiquée par l'un de nous. Le tableau précédant permet de se rendre compte de la valeur des deux méthodes volumétriques.

Les valeurs $T_1 - I - x$ et $n - n'$ sont identiques, ce qui montre l'exactitude de nos analyses ; mais tandis que ces valeurs seront multipliées par 15.98 pour le procédé Windisch, elles ne devront être multipliées, selon nous, que par 15.872

$$x = 16(n - n') \times 0,992 = 15,872.$$

Ce qui explique la divergence des résultats trouvés en anhydride sulfurique, divergence qui est de l'ordre des erreurs d'analyse si l'on tient compte des prises d'essais. 10 cc. pour le puits de la rue des Entrepreneurs.

L'exactitude avec laquelle se fait le titrage de l'iode et la difficulté que l'on rencontre pour la détermination de T_2 (virage de l'amidon en liqueur colorée par des sels de chrome) nous ont amenés à abandonner la méthode Windisch pour donner la préférence à celle que nous avons décrite précédemment.

(Travail fait au service chimique de l'observatoire municipal de Montsouris.)

N° 204. — Méthode volumétrique pour le dosage d'acide sulfurique combiné; par M. Félix MARBOUTIN.

Nous précipitons l'acide sulfurique par un excès de chlorure de baryum en liqueur acide. Le chlorure de baryum restant est précipité par un excès de chromate de potassium en liqueur neutre ou légèrement basique; la quantité de chromate restant en solution est titrée au moyen de l'acide arsénieux et de l'iode.

Si nous avons fait deux opérations identiques avec les mêmes volumes de liqueurs sur deux liquides dont l'un ne contient pas d'acide sulfurique; la différence des lectures est proportionnelle à la teneur en acide sulfurique de la liqueur qui en contenait.

Voici comment nous opérons pour doser les sulfates contenus dans les eaux potables.

100 cc. de l'eau à analyser, acidulés par l'acide chlorhydrique, sont portés à l'ébullition pour chasser l'acide carbonique; cela fait, on baisse le feu de manière à avoir une température très voisine de la température d'ébullition et on verse goutte à goutte 30 cc. de chlorure de baryum, puis on laisse déposer dans une étuve, à 40° environ, pour que le précipité s'agglomère. On neutralise à l'aide de quelques gouttes d'ammoniaque et on ajoute 30 cc. de chromate de potassium; la liqueur chauffée légèrement est complétée à 300 cc. après refroidissement.

100 cc. du liquide clair, prélevés au moyen d'une pipette, sont additionnés de 2 cc. d'acide sulfurique au quart et de 5 cc. d'acide arsénieux; on chauffe légèrement en agitant jusqu'à décoloration.

Dans le liquide neutralisé à l'aide de carbonate de potassium, on verse au moyen d'une burette l'iode titré jusqu'à coloration de l'amidon.

t , étant la valeur de 1 cc. d'iode en milligramme d'iode;

n , le nombre de cc. d'iode employé avec 100 cc. d'eau distillée;

n' , le nombre de cc. d'iode employé avec 100 cc. de l'eau à essayer;

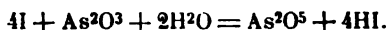
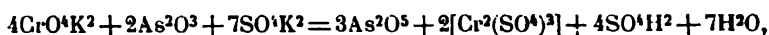
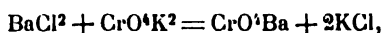
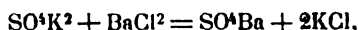
x , le nombre de milligrammes d'anhydride sulfurique contenu dans un litre d'eau :

$$x = 10(n - n') \frac{3 \times 4 \times 127}{4 \times 80}.$$

Si la liqueur d'iode est exactement N/50 (1 cc. = 2^{me},54 d'iode)

$$x = 16(n - n').$$

Les réactions mises en jeu sont :



Elles permettent de se rendre compte de la valeur de x .

Les solutions employées sont :

	Par l,
Chlorure de baryum cristallisé	4,8
Chromate de potasse cristallisé (un peu plus fort que le chlorure de baryum).....	3,9
Liqueur arsénieuse.....	"
Acide arsénieux (dissous dans 10 gr. de potasse puis rendu légèrement acide par l'acide sulfurique)	4,95

M. Marcel Molinié, chimiste à l'observatoire de Montsouris, a comparé les nombres donnés par cette méthode aux nombres que donne le dosage en poids; il a constaté l'identité des nombres trouvés par les deux méthodes, ainsi que le montre le tableau suivant :

ÉCHANTILLONS.	DOSAGE en poids.		DOSAGE VOLUMÉTRIQUE.				
	Prise d'essai.	Milligrammes SO_3 par litre.	Prise d'essai.	Iode utilisée.		1 cc. d'iode vaut en SO_3 .	Milligrammes SO_3 par litre.
				n.	n'.		
Drain de Gareane (Achères).....	200	29	100	23,10	21,40	0,5625	29
Drain des Noyers (Achères).....	200	62	100	23,10	19,50	0,5625	61
Puits Rougeaux	200	103	100	23,10	16,40	0,5625	103
Créteil, tubaye n° 1.....	200	165	50	23,40	18,40	0,5600	168
Créteil, tubaye n° 2.....	200	290	50	23,40	14,80	0,5600	289
Puits, rue de l'Amiral-Mouchez.....	200	532	25	21,80	16,30	0,5307	531
Puits, ferme de Montorey.....	200	748	25	23,40	12,30	0,5600	746

Cette méthode a l'avantage de n'exiger ni *filtration*, ni *lavages*, elle tient compte de l'impureté possible des réactifs par la détermination de la lecture repère. Toutes les liqueurs employées, sauf celle d'iode, n'ont pas besoin d'être exactement titrées.

Elle diffère en cela des méthodes précédemment décrites, et en particulier de la méthode Windisch qui exige l'emploi du volume

de liqueur de chlorure de baryum et de chromate capable de s'annihiler. Nous dosons l'acide sulfurique directement en l'exprimant par la différence de lecture qu'il crée dans notre mode opératoire, tandis que Windisch dose le chromate équivalent.

Ce procédé d'analyse appliqué journellement à l'observatoire municipal de Montsouris aux eaux de sources, de rivières, de puits de la région parisienne nous a donné d'excellents résultats. Qu'il nous soit permis en terminant de remercier M. Molinié pour la manière dont il a su mener à bien l'application de notre méthode.

(Travail fait au service chimique de l'observatoire municipal de Montsouris.)

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur un nouveau sel platineux mixte; M. VÈZES (*C. R.*, t. 125, p. 525; 11.10.97). — Si on verse une solution d'acide oxalique dans une solution concentrée et chaude de platonitrite de potassium $\text{Pt}(\text{AzO}^3)^4\text{K}^2$, la liqueur devient verte, elle dégage des vapeurs nitreuses, puis prend une teinte jaune d'or et abandonne des cristaux prismatiques jaune clair : on obtient ainsi un produit de substitution, le *platooxalonitrite de potassium*



Un excès notable d'acide oxalique donne de fines aig. rouges de *platooxalate de potassium* $\text{Pt}(\text{CO}^2.\text{CO}^2)^2\text{K}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

G. ANDRÉ.

Action de l'acide azotique sur le cobalticyanure de potassium; E. FLEURENT (*C. R.*, t. 125, p. 537; 11.10.97). — En chauffant au B.-M. à l'ébullition 100 p. de cobalticyanure de potassium et 500 p. d'acide nitrique étendu de son volume d'eau, on obtient une liqueur fluorescente rouge orangé foncé qui, débarrassée de AzO^3K par crist. saturée par K^2CO^3 et additionnée d'alcool, donne une masse sirupeuse décrite par Jackson et Comey. Cette masse, d'après les deux auteurs cités, fournit, par double décomposition avec les sels métalliques, des composés auxquels ils ont donné le nom de *cobaltocobalticyanures*. Mais ce

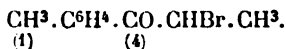
n'est pas là le seul produit qui ait pris naissance : un examen qualitatif montre qu'il s'est, en outre, formé un *nitrocobalticyanure*.

G. ANDRÉ.

Transformation réversible du styrolène en métastyrolène sous l'influence de la chaleur ; Georges LEMOINE (*C. R.*, t. 125, p. 530 ; 11.10.97). — Le styrolène C^8H^8 liquide se change, sous l'influence de la chaleur et de la lumière, en métastyrolène, polymère solide. Celui-ci, à temp. élevée, régénère le styrolène. A la temp. ordinaire, dans l'obscurité, la transformation du styrolène en méta est très lente ; en 1 an, elle atteint 1/2 0/0. — On constate, en chauffant ces deux corps, *dans des volumes égaux*, que leur transformation tend vers une même limite ; la quantité de styrolène qui persiste *dépend du volume offert à la transformation*, lorsqu'elle s'opère à une temp. constante pour toutes les parties de l'appareil ; la limite correspond donc à une tension de vapeur comme pour les phénomènes de dissociation ; cette transformation, d'abord rapide, se ralentit progressivement.

La transformation réversible du styrolène en métastyrolène, sous l'influence de la chaleur, tend progressivement vers une limite exprimée par une tension de vapeur du styrolène. G. ANDRÉ.

Sur quelques cétones bromées ; A. COLLET (*C. R.*, t. 125, p. 305 ; 2.8.97). — *p.-bromopropionyltoluène*



Se prépare par l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de chlorure d' α -bromopropionyle et de toluène. On décompose par un excès d'eau froide le produit de la réaction. Lamelles brillantes, f. 76-77° qui, oxydées par $KMnO^4$ en solution alcaline, donnent de l'acide téréphtalique ; le groupe bromopropionyle s'est donc fixé en position *para*.

p.-bromobutyryltoluène $\underset{(1)}{CH^3}. \underset{(4)}{C^6H^4}. CO. CHBr. CH^2. CH^3$. — Ob-

tenu comme le précédent en partant du chlorure de butyryle α -bromé. Huile jaune ; éb. 169-173° ($H=20$ à 25^{mm}). S'oxyde au contact de $KMnO^4$ en donnant de l'acide téréphtalique.

Bromopropionyl-p.-xylène $\underset{(1)}{(CH^3)^2}. \underset{(2)}{C^6H^3}. CO. CHBr. CH^3$. — S'ob-

tient en traitant par $AlCl^3$ un mélange de *p.-xylène* et de chlorure d' α -bromopropionyle. Liquide jaunâtre, éb. à 166-168° ($H=40-45^{mm}$).

Bromopropionylbiphényle $\underset{(1)}{C^6H^5}. \underset{(4)}{C^6H^4}. COCHBr. CH^3$. — En trai-

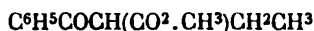
tant par AlCl_3 un mélange de chlorure d' α -bromopropionyle et de biphényle. Poudre blanche crist., f. vers $79-80^\circ$. Oxydé par KMnO_4 en solution alcaline, ce corps fournit l'acide p.-biphénylecarbonique.

Le chlorure de *dibromophénylpropionyle* $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{COCl}$ réagit sur C_6H_6 en présence de AlCl_3 dès la température ordinaire. Après décomposition par l'eau, l'hydrocarbure abandonne à l'évaporation des aig. f. à 88° , possédant la composition d'une *diphénylpropanone dibromée*.

G. ANDRÉ.

Sur quelques éthers cétoniques; A. COLLET (*C. R.*, t. 125, p. 354; 9.8.97). — Les cétones chlorées ou bromées réagissent sur les sels alcalins des acides gras ou aromatiques en donnant les éthers des alcools cétoniques correspondants. L'auteur a préparé, par ce procédé, l'*éther acétique du méthylbenzoylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CO}^2\text{CH}_3)\text{CH}_3$ avec le bromopropionylbenzène obtenu par l'action du chlorure d' α -bromopropionyle sur le benzène en présence de AlCl_3 . Huile jaunâtre; $D = 1.11$, éb. vers $158-160^\circ$ ($H = 20$ mill.).

L'éther acétique de l'éthylbenzoylcarbinol



a été obtenu avec le bromobutyrylbenzène dérivé du chlorure d' α -bromobutyryle. Liquide huileux distillant vers $164-170^\circ$ ($H = 25-30$ mill.). La cétone bromée obtenue en bromurant l'isopropylphénylcétone, chauffée avec une solution alcoolique d'acétate de potassium fournit une huile jaune, distillant vers $135-140^\circ$ ($H = 15-20$ mill.), dont la composition est celle d'un *éther acétique du diméthylbenzoylcarbinol* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{CO}^2\text{CH}_3)(\text{CH}_3)_2$.

Ces éthers sont saponifiés par NaOH ou par BaO en donnant des liquides huileux, plus denses que l'eau, possédant les propriétés réductrices des acétols.

G. ANDRÉ.

Sur les dérivés mercuriques halogénés de l'antipyrine; C. SCHUYTEN (*Bull. de l'Acad. royale de Belgique*, 3^e série, t. 33, p. 821-842). — Séries de réactions qualitatives de ces différents composés.

M. DELACRE.

Observations sur la copulation des dérivés diazoïques avec les phénols; Ch. GASSMANN et Henry GEORGE (*C. R.*, t. 125, p. 306; 2.8.97). — Les phénols, en général, et les naphthols en

particulier, copulent avec les corps diazoïques à l'état de sels alcalins. Cependant on ne peut copuler le phénol typique libre avec les diazoïques normaux alors que la résorcine ainsi que l'acide α -naphthol- α -sulfonique 1 : 4 se combinent chacun individuellement avec les diazos. Les auteurs sont arrivés à la déduction suivante : tous les phénols et naphthols qui, par copulation avec les diazos, fournissent des ortho-oxyazoïques, copulent en solution neutre et acide. Ainsi, le β -naphthol se combine aux corps diazoïques sans présence d'alcalis. — En général, les corps diazoïques nitrés réagissent avec bien plus de promptitude sur les phénols et leurs dérivés. Ainsi, un mélange de molécules égales de chlorures de paranitrodiazobenzène et diazobenzène réagit sur 1 molécule de β -naphthol en n'importe quelle solution, en fournissant presque exclusivement le paranitrobenzèneazo- β -naphthol.

G. ANDRÉ.

Sur un nouvel alcaloïde ; BATTANDIER et Th. MALOSSE (*C. R.*, t. 125, p. 360 ; 9.8.97). — Les jeunes rameaux et l'écorce du *Retama sphaerocarpa* ont fourni aux auteurs un nouvel alcaloïde, la *Rétanine*. Un kilogr. de plante fraîche donne 4 gr. d'alcaloïde. Celui-ci se dissout peu dans l'eau et l'éther ; il se dissout mieux dans l'alcool et l'éther de pétrole, le chloroforme le dissout mais non sans altération. Saveur amère, pas d'action physiologique sensible, dextrogyre, f. à 162°. C'est une base puissante, douée de propriétés réductrices et fournissant facilement des sels. Sa formule est $C^{15}H^{26}Az^2O$; c'est une oxyspartéine.

G. ANDRÉ.

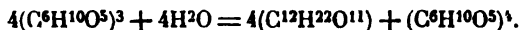
Sur la caroubinose ; Jean EFFRONT (*C. R.*, t. 125, p. 309 ; 2.8.97). — Le sucre produit par l'action des acides minéraux sur la caroubine réduit la liqueur de Fehling à peu près dans la même proportion que le dextrose, mais son pouvoir rotatoire est $[\alpha]_D = 24$. La caroubinose est une substance sirupeuse, soluble eau et alcool, incristallisable, dont la formule est $C^6H^{12}O^6$; on la prépare en dissolvant à chaud la caroubine dans de l'ac. sulfurique au vingtième et chauffant au B.-M., pendant 5 heures ; on neutralise par BaO et on évapore dans le vide à sirop. On traite ce sirop par quatre fois son volume d'alcool bouillant, on filtre, on évapore dans le vide. La caroubinose fermente très facilement avec les levures de bière, elle se combine à la phénylhydrazine. Le caroubino-phénylhydrazone $C^{12}H^{18}Az^2O^5$ fond, en se décomposant, à 183°. Une seconde substance obtenue dans l'action de la phénylhydrazine est plus difficile à préparer à l'état de pureté. C'est une osazone $C^{18}H^{22}Az^4O^4$, f. à 198°.

G. ANDRÉ.

Produits de saccharification de l'amidon par la diastase ;
P. PETIT (*C. R.*, t. 125, p. 355 ; 9.8.97). — On saccharifie l'empois d'amidon par 1 0/0 de diastase précipitée à la température de 70° jusqu'au moment où la coloration de l'iode ne varie plus. On concentre, on refroidit, on soumet à l'action de la levure haute puis, la fermentation étant terminée, on filtre, on concentre à sirop que l'on traite par l'alcool à 96°. Le ppté est délayé, lavé à l'alcool absolu et à l'éther anhydre, séché, puis épuisé par l'alcool absolu bouillant pour enlever les dernières traces de sucre.

La dextrine D ainsi préparée a un pouvoir rotatoire et réducteur : $\alpha_D = +176^{\circ},4$, $R=14.93$; son poids moléculaire, obtenu par la cryoscopie, est égal à 423, soit $(C^6H^{10}O^5)^3$; c'est un corps blanc, non hygroscopique, ne fournissant pas d'osazone ; il se transforme en glucose au contact de HCl dilué à l'ébullition en 3 heures. Mais, comme produit intermédiaire et caractérisé par son osazone, l'auteur a obtenu un biose dont il compte poursuivre l'étude.

La dextrine D traitée par 1 0/0 de diastase à 50-55° fournit un corps dont les constantes sont $\alpha_D = +157^{\circ},7$; $R=17.8$. Le poids moléculaire, déterminé pour 4 concentrations croissantes, fournit des nombres qui s'élèvent graduellement de 694 à 872 ; le poids moléculaire à l'origine étant 650. L'auteur admet pour le corps A provisoirement la formule $(C^6H^{10}O^5)^4$. De plus, l'alcool ayant servi à précipiter A contient un biose dont les constantes sont : $\alpha_D = +127^{\circ}$; $R=82.6$, $M=313$. L'auteur trouve que la quantité de ce second corps B est sensiblement le double de celle de A. On peut donc formuler le dédoublement de la dextrine D par la diastase, ainsi :



G. ANDRÉ.

Sur un composé organique, riche en manganèse, retiré du tissu ligneux ; **G. GUÉRIN** (*C. R.*, t. 125, p. 311 ; 2.8.97). — On fait macérer, pendant 2 ou 3 jours, de la sciure de bois dans de l'eau contenant 1 0/0 de potasse ; on précipite, après filtration, par HCl ; on lave le ppté et on le redissout dans AzH^3 , puis on reprécipite par HCl. Le corps ainsi obtenu, brun clair après dessiccation, est azoté ; il ne contient pas de fer, mais l'analyse y décèle de notables proportions de manganèse (0.402 0/0), de phosphore (1.297 0/0), de soufre (0.666 0/0).

Toutes les essences forestières renferment des composés semblables à allures nucléiniques.

G. ANDRÉ.

Sur l'absorption d'oxygène dans la casse du vin; J. LABORDE
(C. R., t. 125, p. 248; 26.7.97). — L'auteur a déjà montré que la diastase oxydante qui provoque la casse des vins a pour source principale la pourriture du raisin due au développement parasitaire du *Botrytis cinerea*. En faisant barboter un volume connu d'air dans un volume connu de différents vins, l'auteur a constaté que, dans la casse, non seulement la matière colorante est oxydée, mais certains éléments du vin subissent une véritable combustion. Le rapport $\frac{\text{CO}^2}{\text{O}}$ de l'ac. carbonique produit dans cette combustion à

l'oxygène absorbé, toujours inférieur à 1, varie avec la nature du vin. Des résultats identiques peuvent être obtenus en mélangeant à un vin sain un liquide diastasifère issu du *Botrytis cinerea*. L'importance des quantités d'oxygène absorbées par un vin qui se casse (110 cc. dans une expérience) sont telles qu'on ne peut expliquer cette altération par la seule présence du fer, comme le veut M. Lagatu; en effet, la quantité de CO^2 produit serait inexplicable et la dose maxima de fer contenue dans un vin n'exigerait que 10 cc. d'oxygène pour passer du minimum au maximum d'oxydation. Le liquide diastasifère, exposé seul à l'action de l'air, donne la même réaction qu'avec un vin cassable, mais la production de CO^2 est plus faible. La chaleur affaiblit progressivement l'activité de l'oxydase; à 60°, cette activité n'est pas entièrement détruite; à 75°, l'absorption d'oxygène se fait comme dans un vin sain.

Dans le traitement de la casse par SO^2 , l'absorption de l'oxygène reste ce qu'elle est en l'absence de cet agent; la production de CO^2 est un peu plus grande. Mais le volume d'oxygène absorbé est très supérieur à ce qu'il faudrait pour oxyder SO^2 introduit (0^{sr},05 SO^2 par litre). Il reste d'ailleurs de l'ac. sulfureux non transformé. L'efficacité de SO^2 dans le traitement de la casse n'est dû ni à son oxydabilité, ni à son action destructive des propriétés de l'oxydase.

G. ANDRÉ.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 205. — Remarques relatives à la note de M. R. Franchot, intitulée : « Sur l'hydrogène naissant »; par M. D. TOMMASI.

Je viens de lire dans le *Bulletin de la Société chimique* du mois de mai dernier, p. 664, un extrait d'un travail de M. Franchot sur l'hydrogène naissant.

L'auteur de ce travail paraît absolument ignorer que bien avant lui, c'est-à-dire dès 1877(1), je m'étais occupé de rechercher si les propriétés réductives particulières à l'hydrogène, lorsqu'il sortait d'une combinaison, étaient dues à un état allotropique de l'hydrogène, tel que l'état naissant, ou bien à l'hydrogène ordinaire, se trouvant dans de nouvelles conditions thermiques et que, dans ce but, j'avais étudié la plupart des réductions opérées par l'hydrogène et que l'on attribue généralement, mais à tort, à son état naissant, telles que la réduction du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent, de l'acide chlorique et des chlorates, des azotates, du chloral, etc. (2).

De ces expériences j'avais déduit, que si l'hydrogène à l'état naissant est doué d'une plus grande affinité qu'à l'état ordinaire, cela tient uniquement à ce que ce gaz, au moment où il sort d'une combinaison, se trouve accompagné de toute la quantité de chaleur qui s'est produite pendant sa mise en liberté.

Par conséquent hydrogène naissant est synonyme de $H + \text{cal}$. Et les différences que l'on observe entre l'hydrogène provenant de diverses réactions chimiques, tiennent à ce que ces réactions ne développent pas la même quantité de chaleur.

En effet, si l'on représente l'hydrogène naissant par cette formule, $H + \alpha$ (α désignant la chaleur dégagée par la réaction chi-

(1) *Comptes Rendus de l'Institut des sciences de Milan*, 1877 et 1878.

(2) *Bulletin de la Société chimique*, t. 1, p. 148; 1882.

mique qui produit l'hydrogène), on aura pour α les valeurs suivantes :

Réactions chimiques.	Chaleurs dégagées (c).
$\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{Aq} + \text{Zn} \dots\dots\dots$	38 ^{cal}
$\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{Aq} + \text{Cd} \dots\dots\dots$	23,8
$\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{Aq} + \text{Mg} \dots\dots\dots$	112,0
$2\text{ClH} + \text{Aq} + \text{Zn} \dots\dots\dots$	34,2
$2\text{BrH} + \text{Aq} + \text{Zn} \dots\dots\dots$	34,2
Amalgame de sodium + Aq $\dots\dots\dots$	112,0

Comme l'on voit, la valeur de α varie pour chaque réaction chimique et par conséquent l'hydrogène sera d'autant plus actif que la valeur de α sera plus grande, à la condition toutefois que la réaction entre l'hydrogène et le corps à réduire ou à hydrogéner puisse être commencée.

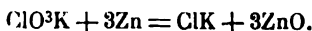
Il est cependant des cas où la réduction n'est pas due à $\text{H} + \text{cal.}$, mais bien au métal ayant servi à dégager l'hydrogène ($\text{M} + \text{cal.}$). Tel est le cas de la réduction du chlorate de potassium par le zinc et l'acide sulfurique étendu ou par l'électrolyse de sa dissolution avec une anode en zinc.

Comme cette dernière expérience n'a pas été décrite dans aucune publication périodique, je saisis l'occasion qui se présente pour en dire un mot.

Lorsqu'on électrolyse une solution de chlorate de potassium additionnée de quelques gouttes d'acide sulfurique, on obtient, suivant la nature de l'anode, une oxydation ou une réduction du sel.

Electrodes en platine. — Formation de perchlorate à l'anode sans trace de chlorure à la cathode.

Cathode en platine et anode en zinc. — Formation de chlorure de potassium à l'anode seulement, mais pas trace à la cathode. La réduction du chlorate, dans ce cas, ne peut être attribuée à l'hydrogène (1), mais au zinc, lequel s'unirait à l'oxygène du chlorate pour former de l'oxyde de zinc, suivant l'équation :



J'ajouterai en terminant que M. Joannis, dans son *Cours élémentaire de chimie* paru récemment, a bien voulu dire un mot de la théorie que j'ai donnée de l'hydrogène soi-disant naissant

(1) Rappelons à ce propos que l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau par l'amalgame de sodium ne réduit pas non plus le chlorate de potassium. (Pour plus de détails, voir le *Traité théorique et pratique d'électrochimie*, par D. Tommasi, p. 105 et 478.)

(H + cal.), seulement il a oublié sans doute de citer mon nom. Je suis persuadé que dans une prochaine édition, ce savant voudra bien réparer cette légère omission.

N° 206. — Sur la théorie thermochimique de la pile à électrodes de charbon ; par M. D. TOMMASI.

Dans un article paru, il y a quelque temps, dans l'*Electrical World* (21 novembre 1896, p. 620), M. Reed a cherché à démontrer que, dans ma pile à électrodes de charbon (1), le dégagement d'électricité était uniquement dû à l'action chimique exercée par la solution de chlorure de sodium, qui sert d'électrolyte, sur le peroxyde de plomb (PbO_2) qui entoure seulement l'un des deux charbons qui constituent les électrodes de ma pile. Quant à l'autre charbon (celui non recouvert de peroxyde de plomb), il ne serait pas attaqué par la solution de chlorure de sodium en circuit fermé, et que dès lors il se comporterait comme un simple conducteur électrique.

Or, cette théorie est inadmissible, car elle est contraire à l'expérience.

En effet :

1° Dans tous les couples voltaïques dans lesquels la solution de chlorure de sodium est employée comme électrolyte, c'est toujours l'eau qui est décomposée et jamais le chlorure de sodium (2) ;

2° Le peroxyde de plomb n'exerce aucune action chimique sur une solution, même concentrée, de chlorure de sodium.

Ces réserves faites, admettons pour un instant que la théorie de M. Reed soit vraie, c'est-à-dire que le dégagement d'électricité, dans ma pile, soit dû exclusivement à l'action du chlorure de sodium sur le peroxyde de plomb (3) ; mais dans cette supposition ce serait le charbon recouvert de peroxyde de plomb qui devrait constituer l'électrode négative, puisqu'il est le siège d'une action chimique, tandis que l'autre charbon, lequel, suivant M. Reed, n'est pas attaqué, devrait former l'électrode positive de la pile.

Or, c'est précisément le contraire qui a lieu, puisque c'est le charbon recouvert de peroxyde de plomb qui constitue le pôle po-

(1) Voir *Bulletin de la Société chimique* de 1887, t. 1, p. 85.

(2) Voir *Traité des piles électriques*, par D. Tommasi, p. 109.

(3) Cette supposition est inadmissible, car ni le chlore libre, ni les composés oxygénés du chlore qui pourraient prendre naissance dans la décomposition du chlorure de sodium, n'ont aucune action sur le peroxyde de plomb.

Davis (1), en faisant agir l'ammoniaque sur une solution de chlorure de magnésium, a obtenu $\text{MgCl}^2.5\text{MgO}.13\text{H}^2\text{O}$. Krause (2), par l'action de la magnésie sur une solution de MgCl^2 , a pu préparer $\text{MgCl}^2.10\text{MgO}.18\text{H}^2\text{O}$. Sous l'action de la chaleur, ce corps a fourni l'hydrate $\text{MgCl}^2.10\text{MgO}.14\text{H}^2\text{O}$. Avant eux, Sorel (3) avait constaté que la magnésie fraîchement calcinée, gâchée avec du chlorure de magnésium, donne un corps blanc durcissant à l'air, et Bender (4) avait signalé les composés $\text{MgCl}^2.5\text{MgO}.14\text{H}^2\text{O}$ et $\text{MgCl}^2.9\text{MgO}.24\text{H}^2\text{O}$. M. André (5) est parvenu plus tard à préparer un oxychlorure à molécules égales répondant à la formule $\text{MgCl}^2.\text{MgO}.16\text{H}^2\text{O}$ lequel, séché dans le vide, donne un nouvel hydrate $\text{MgCl}^2.\text{MgO}.6\text{H}^2\text{O}$. M. André prépare le premier de ces corps en chauffant 500 gr. d'eau avec 400 gr. de chlorure de magnésium cristallisé et 20 gr. de magnésie calcinée. J'ai essayé de préparer un oxybromure en opérant d'une façon analogue; pendant longtemps je n'ai pu réussir en opérant avec de la magnésie hydratée précipitée, même en ayant recours au tube scellé. Une remarque de M. Didier (6) relative à la préparation d'un azotate basique de magnésium, m'a engagé à employer comme lui de la magnésie calcinée à basse température. C'est en me plaçant dans ces conditions que j'ai obtenu un oxybromure.

Pour le préparer, on chauffe 300 gr. d'eau contenant 145 gr. de bromure de magnésium cristallisé, on porte à l'ébullition, on retire du feu, puis on ajoute peu à peu et par petites portions 5 gr. de magnésie calcinée à basse température. On porte de nouveau sur le feu et la magnésie se dissout peu à peu. Vers la fin de l'opération on élève la température à 150° . On filtre sur une toile, dans un entonnoir à filtration chaude et on enferme la solution dans des flacons bien bouchés. Au bout d'une quinzaine de jours, l'oxybromure se dépose en petits cristaux aciculaires, groupés en houpes, agissant sur la lumière polarisée et présentant des extinctions longitudinales. Les rendements sont extrêmement faibles.

La composition de ce corps paraît répondre à la formule $\text{MgBr}^2.3\text{MgO}.12\text{H}^2\text{O}$.

	Calculé.	Trouvé.
Br.	30.07	30.44
Mg.	18.04	{ 18.17 17.98

(1) *Chem. News.*, t. 25; p. 258.

(2) *Ann. Chem. uud. Pharm.*, t. 165, p. 38.

(3) *Comptes Rendus*, t. 45; p. 102.

(4) *Jahresb.*, p. 233; 1871.

(5) *Ann. Chim. Phys.* (6), t. 3.

(6) *Comptes Rendus*, avril 1896.

Le brome a été dosé à l'état de bromure d'argent et le magnésium à l'état de sulfate.

A 120°, dans un courant d'air sec, ce corps perd de l'eau et donne l'hydrate $\text{MgBr}^2, 3\text{MgO} \cdot 6\text{H}^2\text{O}$.

	Calculé.	Trouvé.
Perte en eau	20.70	20.06
Br.	38.83	38.48

Ces oxybromures sont altérables à l'air avec fixation d'acide carbonique. L'eau et l'alcool les décomposent de même que la plupart des réactifs.

En me plaçant dans les mêmes conditions que pour l'oxybromure, je n'ai pu obtenir d'oxyiodure. L'iodure de magnésium en solution aqueuse dissout bien une certaine proportion de magnésie, mais la solution ainsi obtenue se décompose avec mise en liberté d'iode si on l'abandonne à la cristallisation spontanée dans un vase, même hermétiquement clos et à l'abri de la lumière. Cela tient à l'instabilité de l'iodure de magnésium en présence de l'eau. Si, d'autre part, on veut hâter la cristallisation, soit en rendant l'évaporation plus active au moyen de l'acide sulfurique, soit en opérant dans le vide, la solution se prend brusquement en masse, et les cristaux ainsi obtenus sont formés en majeure partie d'iodure de magnésium renfermant, soit un oxyiodure, soit de la magnésie. La moindre addition d'eau provoque la disparition de ces cristaux avec production d'un abondant dépôt de magnésie.

En résumé, les recherches de divers savants sur les oxychlorures de magnésium et les nôtres sur l'oxybromure, tendent à établir un rapprochement en ce qui concerne les sels basiques entre ce métal et le zinc qui, comme lui, donne des sels, ne répondant pas à un type moléculaire défini comme cela existe pour certains métaux, notamment le calcium, le baryum et le cadmium.

(Travail fait au laboratoire de chimie générale à la Sorbonne.)

N° 208. — Synthèses au moyen de tétrachlorure de phtalyle fondant à 88° (II). — PREMIÈRE PARTIE : étude de quelques homologues de la diphenylanthrone; par M. A. GUYOT.

Dans un précédent travail, auquel M. Haller a bien voulu m'associer, nous avons étudié en commun les circonstances de formation et les propriétés d'un composé $\text{C}^{16}\text{H}^{18}\text{O}$ formé par condensation du benzène avec le tétrachlorure de phtalyle, le chlorure d'anthraquinone ou le chlorure d'oxanthranol. Les conclusions de ce travail sont :

1° Que le composé $\text{C}^{16}\text{H}^{18}$ doit être considéré comme de l'an-

throne dans laquelle les deux hydrogènes méthiniques ont été substitués par deux radicaux phényle ; de là le nom de diphenyl-anthrone donné à ce composé.

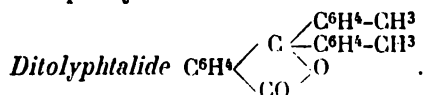
2° Qu'on est autorisé à attribuer au tétrachlorure de phtalyle mod. 88°, un schéma qui en fait une molécule dissymétrique.

3° Que le dichlorure de phtalyle renferme de petites quantités de tétrachlorure de phtalyle.

Je me suis proposé, dans le présent travail, de faire connaître plus complètement le groupe de la diphenylanthrone en préparant quelques homologues de ce composé. On verra, par la suite, que les conclusions auxquelles je suis arrivé sont identiques aux conclusions précédentes et ne font que les confirmer. J'ai du également préparer, comme matières premières de ces recherches, un certain nombre de produits nouveaux dont la description fera l'objet d'un premier chapitre. Pour la clarté de l'exposition, je diviserai donc cette étude en deux parties.

Première partie. — Préparation et propriété de quelques produits qui, sans appartenir au groupe de la diphenylanthrone, constituent les matières premières de ces recherches.

Deuxième partie. — Préparations et propriétés de quelques homologues de la diphenylanthrone.



Ce composé a été obtenu pour la première fois par Pechmann (1) comme produit secondaire de la préparation de l'acide p.-toluyl-o.-benzoïque. Plus tard, Berghem (2) l'a reproduit par condensation du chlorure de phtalyle avec le toluène, mais ces deux procédés ne donnent la ditolylphtalide qu'avec un rendement atteignant à peine quatre pour cent du rendement théorique.

Cependant, en reprenant la réaction de Berghem et en modifiant légèrement le mode opératoire, c'est-à-dire en épuisant vers 70° l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de 1 p. de chlorure de phtalyle dans 4 à 5 p. de toluène, j'ai pu obtenir une ditolylphtalide presque pure du premier jet et avec un rendement atteignant facilement 70 0/0 du poids de chlorure acide mis en œuvre, à la condition d'employer un toluène purifié par le procédé de MM. Haller et Michel.

(1) PECHMANN, *D. ch. G.*, t. 14, p. 1867 (cf. FRIEDEL et CRAFTS, *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 504).

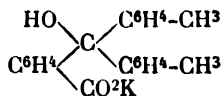
(2) BERGHEM, *Bull. Soc. chim.*, t. 32, p. 168.

J'insiste ici sur l'énorme avantage qu'il y a, dans les recherches de laboratoire, à employer, dans toutes les condensations au chlorure d'aluminium, du benzène ou du toluène purifiés par ce procédé; les rendements sont souvent beaucoup plus élevés et les produits toujours beaucoup plus purs.

Grâce à l'emploi d'un toluène ainsi purifié, je n'ai pas seulement pu relever dans de très fortes proportions les rendements en phthalide, mais il m'a encore été possible d'isoler, comme produit secondaire formé dans la réaction de Berghem, 10/0 environ d'une substance bien cristallisée, fondant à 217°, qui a été identifiée avec la ditolyl-3-méthylantrone, obtenue par condensation de tétrachlorure de phtalyle avec le toluène.

Analyses. — (I) 0^{gr},2047 de substance ont donné 0^{gr},6727 de CO² et 0^{gr},1161 d'H²O — (II) 0^{gr},3143 de substance ont donné 1^{gr},0322 de CO² et 0^{gr},1778 d'H²O — soit en centièmes, calculé pour C²⁰H¹⁴O : H, 6.18 ; C, 89.69 — trouvé : (I) H, 6.30 ; C, 89.61 — (II) H, 6.28 ; C, 89.55.

Ce produit secondaire, qui ne se forme qu'en très faible quantité, nous aurait certainement échappé si nous avions opéré avec le toluène dit pur de commerce et si nous n'avions été amenés à soupçonner sa présence en raisonnant par analogie avec la formation du diphénylanthrone dans la condensation du dichlorure de phtalyle avec le benzène. Pour isoler cette ditolylméthylantrone, on saponifie, par la potasse alcoolique, la ditolylphthalide, déjà purifiée par quelques cristallisations, et on étend ensuite la solution alcaline de deux fois son volume d'eau, tout en maintenant le mélange vers 60°. Dans ces conditions, la ditolylphthalide reste en solution sous forme de ditolylphénylcarbinol-o.-carbonate de potassium :



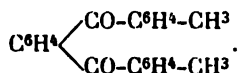
tandis que la ditolylméthylantrone se précipite en petits cristaux d'un blanc sale qu'on purifie par cristallisations répétées dans un mélange de toluène et d'alcool. Je reviendrai d'ailleurs plus loin sur ce composé.

La formation de ce produit secondaire dans la réaction de Berghem était intéressante à constater; elle vient, en effet, à l'appui de l'hypothèse autrefois émise par nous pour expliquer la présence de diphénylanthrone dans la diphénylphthalide préparée avec le dichlorure de phtalyle, hypothèse d'après laquelle ce chlorure ren-

fermerait toujours des traces de tétrachlorure de phtalyle, même quand on l'a purifié avec soin par distillation.

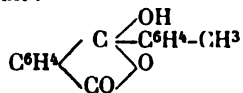
La ditolylphtalide, qui a servi à nos recherches, n'a été préparée qu'en faible quantité par le procédé de Berghem ; je l'obtiens, on effet, très pure et avec un rendement qui n'est pas inférieur à 90 0/0 par condensation du toluène avec le chlorure de l'acide paratoluyloorthobenzoïque.

Dans cette réaction, effectuée pour la première fois par Herm (1), il se formerait, d'après cet auteur, une huile qu'il considère comme l'orthodicétone :

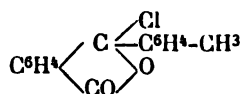


J'ai, en effet, obtenu l'huile décrite par Herm, mais cette huile, amorcée avec un cristal de ditolylphtalide, s'est prise aussitôt en une masse cristalline de ditolylphtalide presque pure.

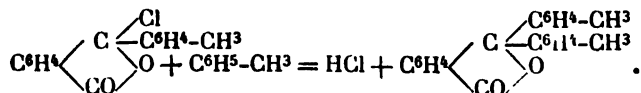
Cette réaction nous autorise à donner à l'acide paratoluyloorthobenzoïque une formule de constitution analogue à celle que M. Haller et moi (2) avons proposé pour l'acide benzoyloorthobenzoïque. En adoptant cette manière de voir, l'acide paratoluyloorthobenzoïque se formulerait :



son chlorure :



et la formation de la ditolylphtalide par condensation de ce chlorure avec le toluène se traduirait par l'équation :



Voici les détails d'une préparation de ditolylphtalide par ce procédé :

On introduit dans un rectificateur bien sec quantités équimoléculaires d'acide p.-toluyloorthobenzoïque anhydre et de pentachlorure de phosphore et on recouvre aussitôt le mélange de 4 à 5 fois son poids de sulfure de carbone dont le rôle est d'établir un contact

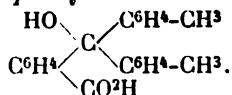
(1) HERM, *Thèse de doctorat à l'Université de Greifswald*, 21 novembre 1893.

(2) A. HALLER et A. GUYOT, *Comptes rendus*, t. 119, p. 139.

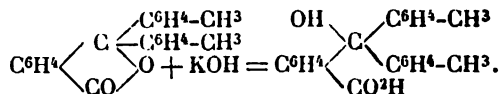
plus intime entre le chlorure et l'acide, tout en maintenant l'ensemble à une température inférieure à 50°. On observe bientôt un dégagement abondant et régulier d'acide chlorhydrique; lorsqu'il tarde à se produire, on peut le provoquer en chauffant légèrement; le dégagement continue de lui-même et cesse brusquement après quelques minutes; la réaction est alors terminée; par distillation dans le vide, on entraîne, avec les vapeurs de sulfure de carbone, l'oxychlorure de phosphore qui s'est formé, on reprend le produit dans le rectificateur même, par un peu de sulfure de carbone et on distille de nouveau dans le vide, en laissant la température monter jusqu'au voisinage de 100°.

Il reste, dans le ballon, une huile très épaisse, jaune et transparente, que l'eau décompose avec la plus grande facilité, en donnant de l'acide chlorhydrique et régénérant l'acide primitif. Cette huile, qui constitue le chlorure de l'acide p.-toluylbenzoïque, est immédiatement dissoute dans trois à quatre parties de toluène sec et pur et traitée vers 80° par du chlorure d'aluminium ajouté en petites portions. La réaction violente qui se déclare après chaque addition de chlorure, cesse brusquement quand on a employé une quantité de chlorure d'aluminium légèrement inférieure au poids d'acide paratoluylorthobenzoïque mis en œuvre. La solution toluénique est alors reprise par l'eau, puis lavée, séchée et distillée. Le résidu de la distillation est constitué par de la ditolylphthalide presque pure et qu'il suffit de faire cristalliser une seule fois dans l'alcool bouillant pour obtenir de beaux cristaux incolores, fondant à 118° et présentant facilement le phénomène de surfusion.

Acide ditolylphénylcarbinolorthocarbonique



La ditolylphthalide se dissout rapidement à chaud dans une solution alcoolique de potasse ou de soude en se saponifiant et le sel correspondant de l'acide ditolylphényl-carbinol-o-carbonique ainsi formé peut même se déposer à l'état cristallisé si l'on opère avec des liqueurs concentrées et en présence d'un grand excès d'alcali. La liaison lactonique s'est rompue, comme l'indique l'équation :



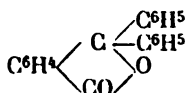
L'acide libre est très instable, surtout à chaud; quand on traite

à froid son sel de potasse par un acide minéral, le précipité blanc qu'on obtient ainsi et qui, dans les premiers instants, est encore soluble dans les alcalis, se lactonise presque aussitôt formé en vertu d'une réaction bien connue des acides-alcools de la série lactique et reproduit la ditolylphthalide.

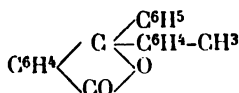
Cette même phthalide se forme encore par simple ébullition des sels alcalins de cet acide en solution aqueuse. Dans ce cas il y a mise en liberté de potasse ou de soude. Cette propriété de se lactoniser à l'ébullition semble appartenir aux sels alcalins de tous les acides carbinolorthocarboxiques.

J'ai en effet constaté le même phénomène sur les produits de saponification de :

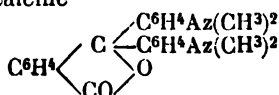
La diphenylphthalide



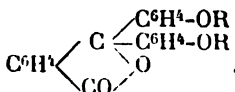
la phényltolylphthalide



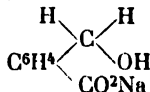
la diméthylanilinephthaléine



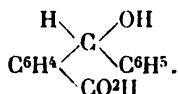
des éthers méthylique, éthylique et benzylique de la phénolphthaléine de la forme :



Enfin, on sait depuis longtemps que les sels alcalins de l'alcool benzylique orthocarboxylé :



déposent de la phthalide par simple ébullition de leurs solutions aqueuses et Rottering (1) a observé un phénomène analogue avec les sels de l'acide diphenylcarbinol-o-carboxique :



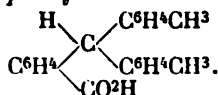
(1) ROTTERING, *Jahresbericht über Chemie*, 1875, p. 599

Cette propriété, comme on le voit, est donc très générale et je l'ai souvent mise à profit pour purifier ces différentes phthalides.

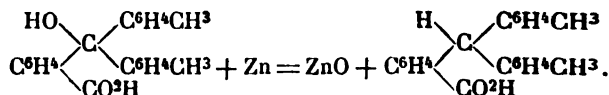
C'est ainsi que la ditolylphthalide préparée par le chlorure de phtalyle renferme, comme impuretés de la ditolyl-3-méthylantrone, et, lorsque tout le chlorure de phtalyle n'est pas entré en réaction, une petite quantité d'acide phtalique et d'acide toluylbenzoïque. La séparation de ces différents composés par cristallisations fractionnées serait très pénible. On arrive au contraire à une séparation rapide et complète en saponifiant le produit brut de la réaction par la potasse alcoolique ; en étendant d'eau, la ditolylméthylantrone se précipite, entraînant avec elle quelques résines ; dans le liquide filtré et clair se trouvent à l'état de sels de potasse les acides phtalique, toluylbenzoïque et ditolylphénylcarbinol-o-carbonique. Il suffit de porter cette solution à l'ébullition pour que ce dernier acide se lactonise et reproduise la ditolylphthalide sous forme de gouttes huileuses qui se prennent bientôt en un agglomérat de petits cristaux, tandis que les acides phtalique et toluylbenzoïque restent à l'état de sels solubles.

On a ainsi effectué une séparation complète et la ditolylphthalide isolée ne présente plus le toucher gras dont on ne peut la débarrasser par les autres procédés de purification.

Acide ditolylphénylméthaneorthocarbonique



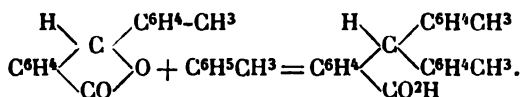
La poudre de zinc réduit facilement et quantitativement les solutions alcalines de l'acide précédent et le transforme en acide ditolylphénylméthaneorthocarbonique :



L'opération se fait le plus commodément dans une grande capsule ; on y met quatre à cinq fois la quantité de poudre de zinc nécessaire pour effectuer la réduction complète, on l'empâte avec un peu d'eau et on y ajoute la ditolylphthalide préalablement dissoute dans la potasse en excès ; le mélange est ensuite étendu de cinq fois son volume d'eau et porté rapidement à l'ébullition. On suit la marche de la réaction par des prises d'essai ; la réduction est complète quand un échantillon de la liqueur, filtré s'il y a lieu et traité à

chaud par un acide minéral étendu, donne un précipité entièrement soluble dans le carbonate de soude. A ce moment, on étend de nouveau le contenu de la capsule de beaucoup d'eau, le sel de l'acide formé étant peu soluble dans l'eau chargée de potasse, on essore et dans le liquide essoré on met l'acide en liberté par addition d'acide sulfurique étendu. On obtient ainsi un magma blanc, extrêmement volumineux, qui se concrète rapidement au bain-marie en une masse cristalline et friable. Une seule cristallisation dans l'alcool suffit généralement pour obtenir un produit complètement pur.

Le même composé peut encore s'obtenir par addition d'une molécule de toluène à la monotolylphthalide :



Mais ce nouveau mode de préparation, qui n'est qu'une extension de la réaction, qui a permis à Gresly (1) de passer directement de la monophénylphthalide à l'acide triphénylméthaneorthocarbonique, ne donne qu'un produit assez impur et avec des rendements beaucoup moins satisfaisants.

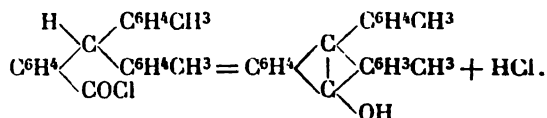
L'acide ditolylphénylméthaneorthocarbonique se présente en cristaux blancs ou incolores, fondant à 172°, très solubles à chaud dans la plupart des véhicules organiques. Les sels alcalins sont également très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther et ne cristallisent que lorsque leurs solutions sont amenées à consistance sirupeuse. Les autres sels se forment par double décomposition avec le sel de soude. Les précipités amorphes qu'on obtient ainsi jouissent de la curieuse propriété de se dissoudre très facilement dans l'éther ordinaire d'où ils se déposent après quelques instants en cristaux généralement très bien formés. Ils ont en même temps perdu la solubilité dans l'éther qui caractérisait les produits amorphes.

L'acide sulfurique dissout à froid l'acide ditolylphénylméthaneorthocarbonique en prenant une coloration jaune due à la formation de tolylméthylantranol. En chauffant le liquide on observe vers 100° un dégagement abondant d'acide sulfureux et la solution passe successivement du jaune au rouge, puis au violet et enfin au brun sale.

Le pentachlorure de phosphore transforme l'acide en chlorure, mais ce dernier aussitôt formé perd une molécule d'acide chlorhy-

(1) GRESLY, *Liebig's Annalen*, t. 234, p. 241.

drique par suite d'une condensation interne qui donne encore naissance au tolylméthylantranol :



Cette réaction avait d'ailleurs été autrefois observée par Bæyer⁽¹⁾ sur le chlorure de l'acide triphénylméthaneorthocarbonique.

Analyses. — (I) 0^{gr},3708 de substance ont donné 0^{gr},2127 d'H²O et 1^{gr},1365 de CO² — (II) 0^{gr},3290 de substance ont donné 0^{gr},1888 d'H²O et 1^{gr},0060 de CO² — soit en centièmes, calculé pour C²³H²⁰O² : H, 6.32 ; C, 83.54 — trouvé : (I) H, 6.37 ; C, 83.58 — (II) H, 6.36 ; C, 83.18.

Sel de baryum. (C²³H¹⁹O²)²Ba + 2½H²O. Ce sel s'obtient par double décomposition du sel sodique avec le chlorure de baryum. Le précipité blanc amorphe ainsi obtenu est redissous à froid dans le chloroforme et la solution chloroformique filtrée est étendue de cinq fois son volume d'éther. Le sel de baryum cristallise bientôt en longues aiguilles blanches renfermant deux molécules et demie d'eau de cristallisation.

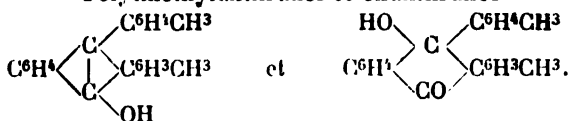
Analyses. — (I) 0^{gr},7335 de sel perdent à 140° 0^{gr},0406 d'H²O et donnent 0^{gr},2112 de BaSO⁴ — (II) 1^{gr},0841 de sel perdent à 140° 0^{gr},0595 d'H²O et donnent 0^{gr},3132 de BaSC⁴ — soit en centièmes, calculé pour C⁴⁴H³⁸O⁴Ba + 2½H²O : H²O, 5.54 ; Ba, 16.87 — trouvé : (I) H²O, 5.53 — Ba, 16.93 ; (II) H²O, 5.48 — Ba, 16.98.

Le sel de baryum, soumis à la distillation sèche et sous pression réduite, donne une huile jaune, épaisse, distillable sans décomposition ; abandonnée quelques semaines dans un endroit froid, elle s'est prise en une masse cristalline qu'on a lavée à l'alcool, essorée et purifiée par plusieurs cristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther. Le produit pur se présente en petites aiguilles blanches fondant à 52° comme le ditolyphénylméthane décrit par Thorner et Zincke (2), avec lequel il a pu être identifié.

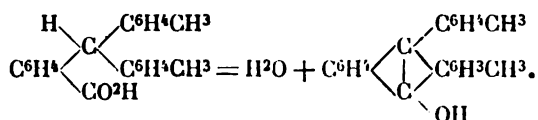
Analyse. — 0^{gr},2861 de subst. donnent 0^{gr},1896 d'H²O et 0.9661 de CO² — soit en centièmes, calculé pour C²¹H²⁰ : C, 92.64 ; H, 7.35 — trouvé : 92.08 ; 7.36.

(1) BÆYER, *Liebig's Annalen*, t. 202, p. 52.

(2) THORNER et ZINCKE, *D. ch. G.*

Tolylméthylantranol et oxantranol

L'acide ditolylphénylméthaneorthocarbonique finement pulvérisé et tamisé se dissout facilement à froid dans quatre parties d'acide sulfurique concentré en donnant par perte d'une molécule d'eau du tolylméthylantranol :

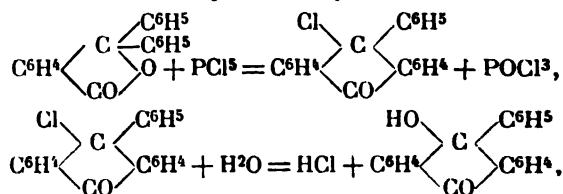


L'opération se fait dans un ballon en agitant et refroidissant pour éviter toute élévation de température qui déterminerait une oxydation partielle du produit avec dégagement d'acide sulfureux. Aussitôt la dissolution complète, on verse la solution sulfurique dans un grand excès d'eau froide ; on obtient ainsi une résine d'un jaune pur, constituée en grande partie par du tolylméthylantranol qui peut être isolé en feuillets jaunes par cristallisation dans l'éther. Mais le produit étant très facilement oxydable, comme la plupart des anthranols, il est difficile de l'obtenir dans un état de pureté suffisante pour l'analyse. D'ailleurs, pour préparer l'oxantranol correspondant qui seul nous intéresse, il n'est pas nécessaire d'isoler l'anthranol à l'état cristallisé. Je dissous immédiatement à l'ébullition dans l'acide acétique cristallisable la résine jaune obtenue en précipitant par l'eau l'anthranol de sa solution sulfurique et j'ajoute par petites portions dans le liquide bouillant du bichromate de potasse en quantité calculée sur le poids d'acide ditolylphénylméthane-o-carbonique mis en œuvre. Bientôt apparaissent dans la liqueur des aiguilles blanches d'oxantranol dont la quantité augmente par refroidissement. Ces cristaux essorés, lavés et recristallisés dans le toluène bouillant, se présentent en fines aiguilles blanches, fondant à 206°, assez solubles à chaud dans la plupart des véhicules organiques. Les rendements en produit pur atteignent malheureusement à peine 40 0/0 du rendement théorique ; ils semblent dépendre de la quantité de substance sur laquelle on opère et d'un certain nombre d'autres conditions expérimentales que je n'ai pu déterminer.

Analyse. — 0^{gr},2494 de substance ont donné 0^{gr},1284 d'H²O et

0^{sr},7663 de CO² — soit en centièmes, calculé pour C²²H¹⁸O² : H, 5.73 ; C, 84.07 — trouvé : H, 5.73 ; C, 83.79.

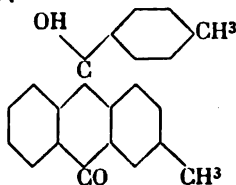
Ce mode de préparation du tolylméthoxyanthranol, calqué en tous points sur le procédé qui a permis à Beyer d'obtenir le phényloxyanthranol en partant de la diphenylphthalide, est d'une exécution longue et pénible. On pouvait se demander si la réaction découverte par M. Haller et moi (1) et consistant à passer directement de la phthalide à l'oxyanthranol en traitant cette phthalide par le pentachlorure de phosphore et décomposant par l'eau le chlorure ainsi obtenu, comme l'indiquent les équations :



pouvait se généraliser et s'appliquer en particulier à la préparation du tolylméthoxyanthranol.

Dans ce but, nous avons chauffé, dans un petit ballon, au bain d'huile, molécules égales de pentachlorure de phosphore et de ditolylphthalide. Nous avons observé vers 80° un dégagement régulier d'acide chlorhydrique et avons pu constater la formation simultanée d'oxychlorure de phosphore. Dans le produit de réaction repris par l'eau, il nous a été possible d'isoler par cristallisations fractionnées de petites quantités de tolylméthoxyanthranol pur. Mais les rendements sont encore moins satisfaisants que par le procédé de Beyer et nous avons dû suivre l'ancienne méthode pour préparer tout le tolylméthoxyanthranol destiné à nos recherches.

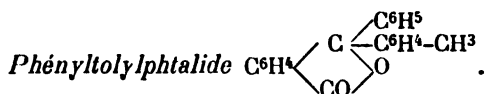
Si l'on admet, comme nous y sommes autorisés par un grand nombre d'exemples analogues, que dans la condensation du toluène avec le chlorure de phthalyle, la soudure se fait en para vis-à-vis du groupe méthyle, le tolylméthoxyanthranol, qui dérive de ce produit de condensation, aura lui-même ses deux groupes méthyle en para vis-à-vis du carbone relié à l'oxydrile et possèdera la formule de constitution suivante :



(1) A. HALLER et A. GUYOT, *Comptes rendus*, t. 121, p. 102, 1895.

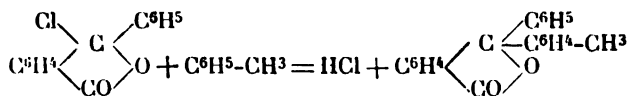
Je ferai d'ailleurs remarquer que la position para des groupes méthyle dans la ditolylphthalide est établie avec certitude, du moins pour l'un des groupes, puisque cette phthalide s'obtient encore en condensant le toluène avec le chlorure de l'acide p.-toluylortho-benzoïque et que, dans cette acide, la position para du groupe méthyle a été démontrée par M. Friedel (1). Ce savant a constaté que, sous l'influence de la potasse en fusion, l'acide toluylbenzoïque se dédouble en acide benzoïque et acide paratoluïque.

Enfin, l'identité de notre ditolylphénylméthane avec celui de Thörner et Zincke vient encore à l'appui de cette hypothèse, car l'hydrocarbure préparé par ces auteurs dérive d'une β -phényltolylpinacoline obtenue par réduction de la paratolylphénylénone.

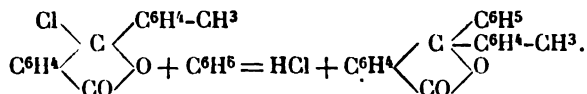


Cette phthalide a été préparée pour la première fois par Pechmann (2) par condensation du toluène avec l'anhydride acétylbenzoyl-o-benzoïque.

Quoique dans cette préparation les rendements soient sensiblement théoriques, je n'ai pas eu cependant recours à la méthode de Pechmann qui exige l'emploi d'anhydride acétylbenzoyl-o-benzoïque, ce dernier composé étant d'une préparation relativement longue et délicate et j'obtiens la phényltolylphthalide plus facilement et avec des rendements non moins satisfaisants, soit par condensation du toluène avec le chlorure de l'acide benzoylbenzoïque :



soit inversement par condensation du benzène avec le chlorure de l'acide p.-toluyl-o-benzoïque :



Remarquons que ces deux réactions confirment encore les formules de constitution que nous avons proposées pour les acides benzoyl-o-benzoïque et p.-toluyl-o-benzoïque.

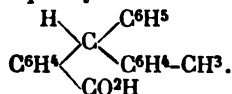
(1) FRIEDEL, *Bull. Soc. chim.*, t. 35, p. 405.

(2) PECHMANN, *D. ch. G.*, t. 12, p. 1866.

Je n'insiste pas ici sur le mode opératoire qui, dans les deux cas, est exactement le même que celui décrit plus haut avec beaucoup de détails pour la préparation de la ditolylphtalide.

Quant à l'identité des produits obtenus par les deux procédés, elle résulte de la comparaison des phtalides elles-mêmes et des acides qui en dérivent par saponification et réduction.

Acide tolyldiphénylméthane-o.-carbonique



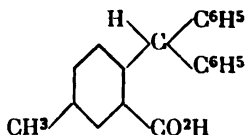
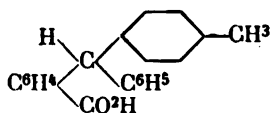
Cet acide se forme quantitativement quand on saponifie et réduit en solution alcaline par la poudre de zinc la phényltolylphtalide, quel que soit le procédé qui ait servi à l'obtenir. Ici encore, je ne décris pas la préparation détaillée de cet acide, calquée en tout point sur celle de son homologue, l'acide ditolyldiphénylméthane-o.-carbonique avec lequel il présente d'ailleurs les plus grandes analogies comme solubilité et réactions.

Analyses. — (I) 0^{gr},2157 de substance ont donné 0^{gr},6601 de CO² et 0^{gr},1203 d'H²O — (II) 0^{gr},2550 de substance ont donné 0^{gr},7818 de CO² et 0^{gr},1388 d'H²O — soit en centièmes, calculé pour C²¹H¹⁸O²: H, 5.96; C, 83.44 — trouvé: (I) H, 6.19; C, 83.45 — (II) H, 6.04; C, 83.60.

Distillé avec la baryte anhydre et sous pression réduite, il donne une huile épaisse qui ne tarde pas à cristalliser. Après quelques cristallisations dans l'alcool, on obtient des aiguilles blanches et fines, fondant à 72°.

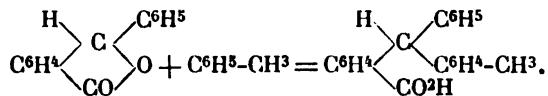
Analyse. — 0^{gr},3237 de substance ont donné 0^{gr},2068 d'H²O et 1^{gr},1051 de CO² — soit en centièmes, calculé pour C²⁰H¹⁸: H, 6.97; C, 93.09 — trouvé: 7.09; 93.09.

L'identité de ce carbure avec le paratolyldiphénylméthane, décrit par Hémiliam (1), nous autorise à considérer l'acide dont il dérive comme un acide paratolyldiphénylméthaneortho-carbonique et à lui attribuer la formule de constitution I. Son isomère de la formule II a été obtenu par Hémiliam (1):



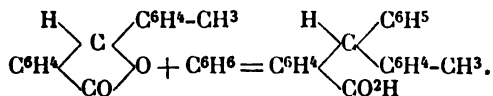
(1) HÉMIAMI, *D. ch. G.*, t. 7, p. 1209.

Le même acide p.-tolyl-diphénylméthane-o.-carbonique s'obtient encore, quoique moins pur et en plus faibles rendements, par simple addition d'une molécule de toluène à la monophénylphtalide en présence de chlorure d'aluminium :



La condensation s'effectue très simplement en traitant vers 60° une partie de monophénylphtalide dissoute dans quatre parties de toluène par 0,6 p. de chlorure d'aluminium. Le produit de la réaction est repris par l'eau et la couche toluénique, qui tient en dissolution l'acide formé, est décantée, lavée à l'eau légèrement acidulée puis agitée avec une solution de soude au dixième. La liqueur alcaline, filtrée s'il y a lieu, est traitée par un acide et le précipité obtenu purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool.

On trouve encore dans la littérature chimique un acide p.-tolyl-diphénylméthane-o.-carbonique que Gresly (1) obtient par condensation inverse avec la monotolylphtalide :



Mais tandis que l'acide obtenu par l'une quelconque des méthodes précédentes fond à 172°, le produit de Gresly fond à 154°. Frappés par une telle différence dans les points de fusion, nous avons répété l'expérience de Gresly et avons obtenu, comme ce chimiste, un acide fondant à 154°. Toutefois, par des cristallisations nombreuses, le point de fusion s'est relevé de quelques degrés pour s'arrêter d'une façon constante à 159-160°, coïncidant ainsi avec le point de fusion de l'acide triphénylméthane-o.-carbonique. D'autre part, distillé avec la baryte anhydre, il donne comme ce dernier acide du triphénylméthane fondant à 94° et non le tolyldiphénylméthane fondant à 72°. Enfin, comme l'acide triphénylméthane-o.-carbonique, il cristallise dans l'acide acétique dilué en longues aiguilles caractéristiques et donne, par condensation anthracénique, le même oxanthranol.

L'identité de l'acide de Gresly avec l'acide triphénylméthane-o.-carbonique est donc démontrée et l'erreur de cet auteur s'explique facilement par ce fait que, le poids moléculaire de ces composés étant assez élevé, l'analyse élémentaire ne peut que difficilement

(1) GRESLY, *Liebig's Annalen*, t. 234, p. 151.

révéler l'absence d'un groupe méthyle, car les différences dans la composition centésimale sont de l'ordre des erreurs d'expérience.

Pour interpréter ce résultat inattendu, on peut admettre que dans les conditions où la réaction s'effectue, c'est-à-dire vers 60°, en présence de chlorure d'aluminium et d'un grand excès de benzène, le radical tolyle est éliminé et remplacé par le radical phényle par un phénomène de substitution analogue à celui observé si fréquemment avec les éthers composés. On peut aussi invoquer l'action destructive du chlorure d'aluminium qui enlèverait à la molécule son groupe méthyle pour le souder à une molécule de benzène en vertu d'une réaction comparable à celle qu'il exerce à haute température sur le toluène ; on sait, en effet, que dans ces conditions, le toluène est transformé d'une part en benzène et d'autre part en xylènes, triméthylbenzènes, etc.

Les sels de l'acide p.-tolylidiphénylméthane-o.-carbonique s'obtiennent par double décomposition avec le sel de sodium de cet acide. Les précipités amorphes qu'on obtient ainsi sont généralement très solubles dans l'éther, le chloroforme et le benzène ; ces dissolvants les abandonnent ensuite en cristaux souvent très bien formés.

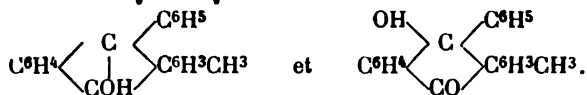
Le sel de baryte se présente en petites aiguilles blanches qui après dessiccation à l'air libre, renferment entre 3,5 et 4 molécules d'eau de cristallisation :

Analyses. — (I) 0^{gr},8248 de substance perdent à 150° 0^{gr},0690 d'H²O — (II) 1^{gr},1600 de substance perdent à 150° 0^{gr},0979 d'H²O — (III) 0^{gr},8959 de substance donnent 0^{gr},2582 de BaSO⁴ — (IV) 1^{gr},0550 de substance donnent 0^{gr},3055 de BaSO⁴ — soit en centièmes, calculé pour 3¹/₂ H²O : H²O, 7.85 ; Ba, 17.08 — et pour 4 H²O : H²O, 8.87 ; Ba, 16.89 — trouvé : (I) H²O, 8.35 — (II) H²O, 8.44 — (III) Ba, 16.95 — (IV) Ba, 17.02.

D'autre part :

Analyses. — (I) 1^{gr},0648 de substance séchée à 150° ont donné 0^{gr},3340 de BaSO⁴ — (II) 0^{gr},7547 de substance séchée à 150° ont donné 0^{gr},2373 de BaSO⁴ — soit en centièmes, calculé pour C¹²H¹⁴O⁴Ba : Ba, 18.53 — trouvé : (I) 18.52 — (II) 18.47.

Phénylméthylanthranol et oxanthranol



Le phénylméthylanthranol s'obtient comme son homologue décrit plus haut, par condensation interne de l'acide tolyldiphénylméthane-

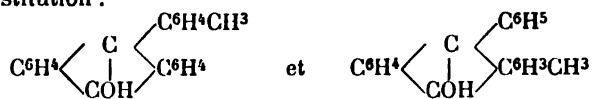
o.-carbonique au moyen de l'acide sulfurique concentré. Il se présente encore sous une forme d'une résine jaune dont les solutions étherées abandonnent par évaporation des cristaux jaunes facilement altérables et qui n'ont pas été analysés.

Oxydé à chaud en solution acétique par la quantité calculée de bichromate de potasse, il donne le phénylméthylloxanthranol qui se dépose dans le cours même de l'opération en aiguilles blanches fondant à 216° après purification. L'éther, l'alcool, le benzène, le toluène et l'acide acétique cristallisable le dissolvent facilement à l'ébullition. Il se dissout également dans l'acide sulfurique froid avec la coloration rouge violacée commune aux oxanthranols.

Analyse. — 0^{gr},3106 de substance donnent 0^{gr},1606 d'H²O et 0^{gr},9537 de CO² — soit en centièmes, calculé pour C²¹H¹⁶O²: C, 84.00; H, 5.33 — trouvé: C, 83.73; H, 5.39.

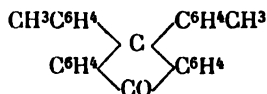
Ici encore, l'obtention directe de ce composé par l'action du pentachlorure de phosphore sur la tolylphénylphtalide donne de très mauvais rendements et le procédé indirect, quoique plus satisfaisant, n'atteint pas en produit pur plus de 50 0/0 du rendement théorique.

Dans la condensation authranolique de l'acide tolylphénylméthane-o.-carbonique, nous ne savons pas à priori si le carboxyle attaquera dans le radical phényle ou dans le radical tolyle, et nous devons hésiter, du moins provisoirement, entre les deux formules de constitution :



c'est-à-dire entre un tolylanthranol et un phénylméthylanthranol.

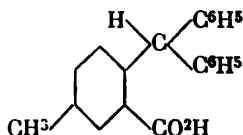
Mais l'oxanthranol correspondant donnant par condensation avec le toluène une anthrone isomérique et non identique avec celle obtenue par condensation du toluène avec le chlorure d'anthraquinone, comme cette dernière possède incontestablement la formule de constitution :



la formule (II) doit être considérée comme étant de beaucoup la plus probable (1). Cette hypothèse s'est trouvée justifiée par l'identité des propriétés et, en particulier, du point de fusion de

(1) Ce raisonnement suppose cependant, comme nous l'avons admis plus haut, que dans les condensations du toluène la soudure s'effectue toujours en

notre oxanthranol avec celles d'un oxanthranol décrit par Hémiliam (1) et qui possède incontestablement la formule de constitution (II), puisque cet auteur l'obtient par condensation d'un acide p-tolyldiphénylméthane-o.-carbonique de la forme :

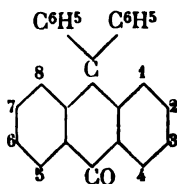


Dans la seconde partie de ce mémoire, nous étudierons les homologues supérieures de la diphénylanthrone.

N° 209. — Synthèses au moyen du tétrachlorure de phtalyle fondant à 88° (II). — DEUXIÈME PARTIE : Homologues supérieurs de la diphénylanthrone ; par M. H. GUYOT.

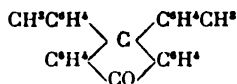
Les composés que nous décrirons dans ce chapitre dérivent de la diphénylanthrone par substitution de un ou plusieurs hydrogènes de ce composé par des groupes méthyle. En raison du nombre considérable d'isomères possibles et pour éviter toute confusion, nous adopterons la nomenclature suivante.

Nous affecterons, comme on a l'habitude de le faire pour l'antraquinone, chaque atome de carbone du noyau anthracénique d'un chiffre, comme dans le schéma suivant :



et lorsque la substitution par le radical méthyle portera sur un des hydrogènes de ce noyau, nous aurons une méthyldiphénylanthrone dans laquelle nous préciserons la position du groupe méthyle en

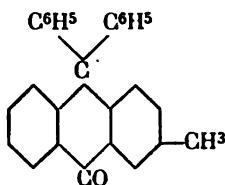
para vis-à-vis du groupe méthyle. Si l'on n'admet pas ce postulat, il est en effet facile de concevoir de nombreux isomères de la forme :



et nous ne pouvons rien conclure de la non identité des deux anthrones.

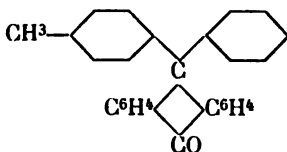
(1) HÉMIAMIAM, *D. ch. G.*, t. 21, 3011.

faisant précéder ce nom du chiffre afférent au carbone auquel il est soudé. Ainsi le composé



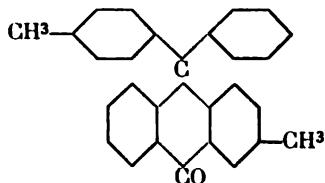
sera de la 3-méthyldiphénylanthrone.

Lorsque la substitution portera sur un ou plusieurs atomes d'hydrogène appartenant aux radicaux phényles, les composés qui en résultent seront considérés comme de l'anthrone dans laquelle les hydrogènes méthiniques sont substitués par des radicaux tolyle, xylyle, etc., et s'appelleront ditolylanthrone, phényltolyl-anthrone, expression que nous ferons précéder des préfixes ortho, méta, para, suivant la position des groupes méthyle vis-à-vis du carbone tétraphénylé. Ainsi le composé

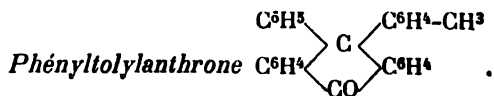


sera de la paratolylphénylanthrone.

Les deux règles précédentes peuvent s'appliquer simultanément lorsque la substitution porte à la fois dans le noyau anthracénique et dans les noyaux phényles. Ainsi le composé



s'appellera 3-méthylparatolylphénylanthrone.

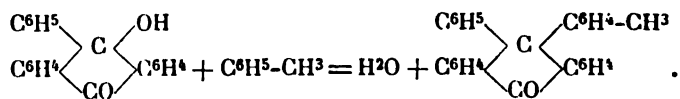


Ce composé s'obtient par condensation du toluène avec le phényloxanthranol ou avec son chlorure ; dans le premier cas, la sou-

ture se faisant avec élimination d'une molécule d'eau, l'agent de condensation le plus convenable est l'acide sulfurique concentré; j'emploie, au contraire, le chlorure d'aluminium pour déterminer la combinaison du toluène avec le chlorure de phényloxanthranol, cette réaction s'effectuant par départ d'une molécule d'acide chlorhydrique.

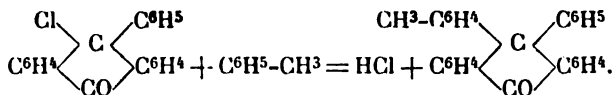
Voici d'ailleurs les détails de chacune de ces préparations :

Préparation par le phényloxanthranol. — On introduit dans un flacon bouché à l'émeri 1 partie de phényloxanthranol, 4 parties d'acide sulfurique concentré et 5 parties de toluène sec et pur. On agite énergiquement en refroidissant pour éviter toute élévation de température. La coloration rouge violacée des solutions sulfuriques de phényloxanthranol passe rapidement au brun sale et, après quelques minutes de contact, on verse le contenu du flacon dans un grand volume d'eau froide. L'expérience a montré qu'un traitement plus prolongé abaissait les rendements par suite d'une action destructive de l'acide sulfurique qui se traduit par un dégagement d'acide sulfureux et par la formation de matières résineuses à caractère phénolique solubles en violet dans les alcalis. Après le traitement à l'eau, la solution toluénique est ensuite lavée à la soude pour enlever le peu de matières colorantes déjà formées, puis séchée et concentrée par distillation. Après refroidissement, on obtient des cristaux presque blancs qu'on essore et qu'on purifie facilement par quelques cristallisations dans le toluène bouillant. Les rendements semblent dépendre beaucoup de la quantité de substance mise en œuvre et ne sont satisfaisants que lorsqu'on opère sur quelques grammes de substance. L'équation suivante rend compte de la formation de la phényltolylanthrone :



Préparation par le chlorure de phényloxanthranol. — On dissout à chaud 1 partie de chlorure de phényloxanthranol dans 4 à 5 parties de toluène et on ajoute par petites portions du chlorure d'aluminium au mélange maintenu vers 60°. Dès les premières additions, le liquide prend une couleur rouge brune et dégage d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique. La réaction cesse brusquement quand on a introduit environ 0,6 parties de chlorure d'aluminium. On reprend alors par l'eau, et la solution toluénique, qui après ce traitement est presque complètement décolorée, est ensuite lavée avec une solution étendue de soude caustique, puis

séchée et concentrée par distillation. Les cristaux qui se déposent après concentration et refroidissement sont généralement beaucoup plus purs que dans l'opération précédente et les rendements, qui sont indépendants de la quantité de substance sur laquelle on opère, atteignent facilement 70 0/0 du poids de chlorure employé. La formation de la tolylphénylanthrone, dans ce procédé, peut se traduire par l'équation



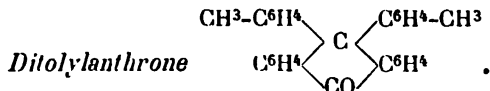
La phényltolylanthrone préparée par l'une ou l'autre méthode se présente en petits cristaux blancs, fondant à 209° cor., solubles surtout à chaud dans la benzine, le toluène, l'acide acétique cristallisable, le chloroforme et le nitrobenzène.

L'alcool, l'éther ordinaire et les éthers de pétrole ne la dissolvent qu'en faibles quantités. Elle peut être sublimée et distillée au rouge sans décomposition.

Analyses. — (I) 0^{gr},3754 de substance donnent 1^{gr},2370 de CO² et 0^{gr},1896 d'H²O — (II) 0^{gr},3456 de substance donnent 1^{gr},1402 de CO² et 0^{gr},1784 d'H²O — soit en centièmes, calculé pour C²⁷H²⁰O : C, 90,00 ; H, 5,55 — trouvé : (I) C, 89,86 ; H, 5,61 — (II) C, 89,97 ; H, 5,57.

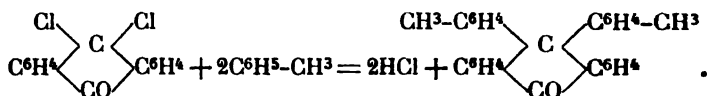
Nous avons déterminé le poids moléculaire de ce composé par la méthode Raoult, en employant comme dissolvant le nitrobenzène (constante 70) ; trouvé : 357 ; calculé pour C²⁷H²⁰O : 360.

Dans les condensations du phényloxanthanol ou de ses homologues avec le toluène ou le benzène, j'ai toujours constaté que ce dernier réagissait beaucoup plus difficilement que le toluène. Il semble que l'introduction d'un groupe méthyle dans le noyau benzénique en altère la symétrie et communique en quelque sorte une mobilité plus grande à l'hydrogène dissymétrique, c'est-à-dire placé en para. C'est en effet par substitution de cet hydrogène que le toluène se soude aux autres radicaux.



Ce composé, qui est isomérique avec la dibenzyl-anthrone de Hallegarten et avec la phényltolyl-3-méthylanthrone décrite plus loin, s'obtient en épuisant à chaud l'action du chlorure d'alumi-

nium sur une solution à 20 0/0 de chlorure d'anthraquinone dans le toluène :



Dès les premières additions de chlorure d'ammonium, le mélange se colore en brun foncé et dégage d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique. La réaction est complète quand on a introduit une quantité de chlorure d'aluminium légèrement inférieure au poids de chlorure d'anthraquinone mis en œuvre. On verse alors le contenu du ballon dans un grand excès d'eau froide pour décomposer les combinaisons organométalliques, et la solution toluénique, qui s'est presque complètement décolorée, est traitée à la méthode ordinaire.

La ditolylanthrone cristallisée dans le nitrobenzène se présente en gros cristaux transparents fondant à 235°, presque insolubles dans l'alcool et l'éther; le benzène, le nitrobenzène, le toluène et le chloroforme la dissolvent au contraire avec facilité, surtout à chaud.

Analyses. — (I) 0^{gr},3465 de substance donnent 0^{gr},1860 d'H²O et 0^{gr},1365 de CO² — (II) 0^{gr},3871 de substance donnent 0^{gr},2160 d'H²O et 0^{gr},2691 de CO² — soit en centièmes, calculé pour C²⁸H²²O : H, 5,88; C, 89,83 — trouvé : (I) C, 5,96; H, 89,44 — (II) C, 6,19; H, 89,40.

Déterminations cryoscopiques. — Les déterminations ont été faites au sein du nitrobenzène, seul dissolvant qui permette d'opérer à froid avec des concentrations suffisantes. Trouvé : 375-384; calculé pour C²⁸H²²O : 374.

Propriétés cristallographiques. — En prenant quelques précautions, on obtient facilement, par cristallisation dans le nitrobenzène, la ditolylanthrone en prismes assez volumineux que M. Minguin a eu l'obligeance de déterminer. Je lui en exprime ici tous mes remerciements.

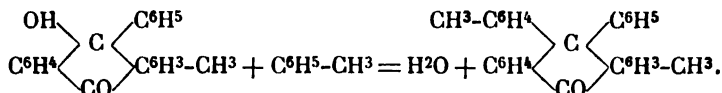
Prisme clinorhombique. — Angle du prisme = 51,22; inclinaison = 9°,30'; pour $h = 1000$, $h' = 1064$. Les faces observées sont $p\ m\ h^1\ a^1\ o^1\ e^{1/3}$. Les faces $e^{1/3}$ manquent très souvent, et quand elles existent, elles sont peu développées. Les faces o^1 et a^1 sont très développées. La face a^1 a servi à déterminer les dimensions du prisme. Pour la face o^1 , on a trouvé : $1/z = 0,9849$. Pour la face $e^{1/3}$: $1/z = 3,06$.

Angles des normales. — $mh^1 = 64°,19$; $mm' = 51°,22$;

$p o^1 = 43^{\circ},50$; $o^1 l^1 = 36^{\circ},46$; $a^1 p^1 = 55^{\circ},15$; $p m = 85^{\circ},35$;
 $p m^1 = 94^{\circ},15$; $o^1 m = 69^{\circ},48$; $a^1 m = 72^{\circ},12$; $p e^{1/3} = 51^{\circ}$;
 $m e^{1/3} = 41^{\circ},30$; $m^1 e^{1/3} = 48^{\circ}$.



Ce composé isomérique avec le précédent et avec la dibenzylanthrone de Hallgarten, s'obtient par condensation du toluène avec le phénylméthylloxanthranol au moyen de l'acide sulfurique concentré :



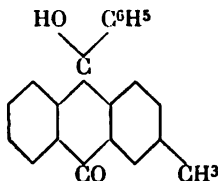
Le mode opératoire est identique à celui exposé en détail pour la préparation de la tolylphénylanthrone, et j'ai fait également les mêmes observations en ce qui concerne les rendements.

Il se présente en petits cristaux incolores, sublimables sans décomposition, du moins quand on opère sur de faibles quantités de substance. Il diffère essentiellement de son isomère par une plus grande solubilité dans les mêmes véhicules et un point de fusion beaucoup moins élevé (fond à 176° ; l'isomère fond à 235°).

Analyses. — (I) $0^{\text{gr}},1660$ de substance donnent $0^{\text{gr}},0885$ d' H_2O et $0^{\text{gr}},5439$ de CO_2 — (II) $0^{\text{gr}},02088$ de substance donnent $0^{\text{gr}},1119$ d' H_2O et $0^{\text{gr}},6895$ de CO_2 — soit en centièmes, calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{22}\text{O}$: H, 5,08 ; C, 82,89 — trouvé : (II) C, 5,92-5,95 ; H, 89,35-90,05.

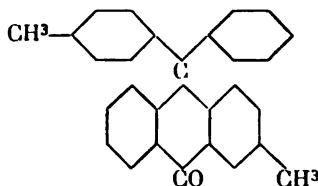
Déterminations cryoscopiques. — Trouvé : 353-370 ; calculé pour $\text{C}^{26}\text{H}^{22}\text{O}$: 374.

Comme ce composé dérive d'un phénylméthylloxanthranol auquel son mode de formation par l'acide p.-tolylidiphénylméthane-o.-carbonique de Hémiliam, impose la formule de constitution suivante :

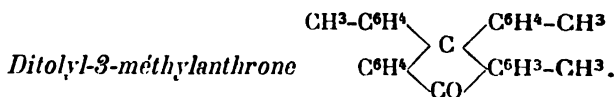


et que, d'autre part, nous admettons que, dans les condensations

du toluène, la soudure s'effectue toujours en para vis-à-vis du groupe méthyle, nous sommes conduits à formuler notre anthrone

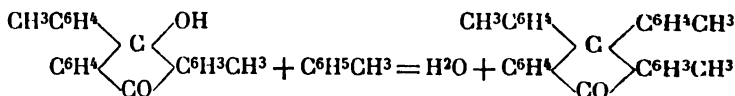


Ce serait donc un composé à carbone asymétrique formé sans doute à parties égales des deux stéréoisomères.



Nous avons déjà signalé la formation de ce composé comme produit secondaire de la préparation de la ditolylphthalide par le chlorure de phtalyle. Nous avons décrit à cette occasion la méthode que nous avons employée pour l'isoler.

On l'obtient encore avec des rendements variables et dépendant essentiellement de la quantité de substance sur laquelle on opère, en condensant le toluène avec le tolyl-3-méthylloxanthranol en présence d'acide sulfurique concentré :



Enfin on peut encore préparer la ditolyl-3-méthylanthrone par condensation directe du tétrachlorure de phthalyle avec le toluène :

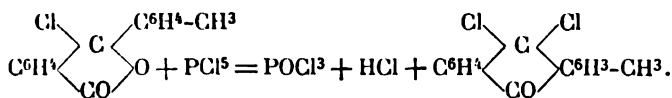


On dissout à chaud 1 partie de tétrachlorure de phthalyle bien pur dans 5 parties de toluène, et à la solution maintenue vers 60°, on introduit par petites portions du chlorure d'aluminium finement pulvérisé jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne détermine plus de dégagement appréciable d'acide chlorhydrique. On reprend alors par l'eau qui décolore presque complètement la solution toluénique lorsqu'on a opéré avec des produits bien purs, on lave successivement cette solution à la soude étendue, puis à l'eau pure et on la concentre jusqu'à cristallisation. Après refroidissement complet, on essore la bouillie cristalline ainsi obtenue et on purifie

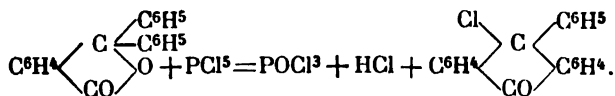
facilement le produit par quelques cristallisations dans un mélange d'alcool et de toluène. Les rendements en produit pur atteignent 80 0/0 environ du poids de tétrachlorure employé.

Je ferai remarquer que ce mode de préparation de la ditolyl-3-méthylantrone vient à l'appui de la formule de constitution dissymétrique que M. Haller et moi avons proposée pour le tétrachlorure de phtalyle, la formule symétrique ne pouvant rendre compte de la formation de cette anthrone. Aussi il eût été intéressant de scinder cette condensation en plusieurs phases, en arrêtant l'opération avant d'avoir épuisé l'action du chlorure d'aluminium sur le mélange. Comme dans la préparation de la diphenylantrone, nous aurions pu, sans doute, isoler comme composés intermédiaires la 3-méthylanthraquinone et le tolyl-3-méthylantranol. Le manque de tétrachlorure de phtalyle, dont la préparation est assez pénible, ne nous a malheureusement pas permis de faire cette étude que nous nous réservons de poursuivre dès que nous disposerons de quantités suffisantes de tétrachlorure de phtalyle.

Je dois encore signaler la formation purement accidentelle de ditolyl-3-méthylantrone dans une préparation de ditolylphtalide au moyen du chlorure de l'acide paratoluylo-benzoïque. Pour obtenir ce chlorure, on avait employé par erreur une quantité de pentachlorure de phosphore plus considérable que ne l'exigeait la théorie. Dans ces conditions, on a constaté dans la condensation ultérieure avec le toluène, à côté de ditolylphtalide, produit principal, la présence de 5 0/0 environ de ditolylméthylantrone. Ce fait tendrait à prouver qu'en présence d'un excès de pentachlorure de phosphore, le chlorure de l'acide p.-toluylo-benzoïque se transforme en 3-méthylantrone dichlorée ou chlorure de 3-méthylanthraquinone



réaction entièrement parallèle à celle qui donne naissance au chlorure de phényloxantranol avec la diphenylphtalide



La ditolyl-3-méthylantrone est presque insoluble dans l'alcool, l'éther et la ligroïne; elle se dissout, au contraire, facilement à

chaud dans le chloroforme, le benzène, le toluène et le nitrobenzène, qui l'abandonnent par refroidissement en petits cristaux blancs, brillants, fondant à 217° corr. et difficilement sublimes.

Analyses. — (I) 0^{gr},3822 de substance donnent 0^{gr},2163 d'H²O et 1^{gr},2552 de CO² — (II) 0^{gr},4021 de substance donnent 0^{gr},2596 d'H²O et 1^{gr},3220 de CO² — soit en centièmes, calculé pour C²⁰H²⁴O : H, 6,18; C, 89,69 — trouvé : (I) H, 6,28; C, 89,55 — (II) H, 6,30; C, 89,65.

Déterminations cryoscopiques. — Poids moléculaire trouvé : 414-374 ; poids moléculaire calculé pour C²⁰H²⁴O : 388.

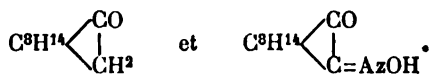
**N° 210. — Sur la constitution de l'acide camphorique ;
par M. L. BOUVEAULT.**

L'acide camphorique possède deux carboxyles. — L'acide camphorique est un acide bibasique, ayant un grand nombre de ressemblances avec les acides succinique et phtalique. Quand on le sature par un alcali, la seconde molécule dégage presque autant de chaleur que la première ; il n'y aurait aucune raison de lui contester ses deux carboxyles si M. Friedel (*C. R.*, t. 113, p. 825) n'avait découvert à son sujet des faits d'un ordre tout particulier.

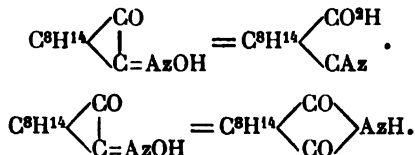
L'éther monoéthylique, obtenu par éthérisation directe de l'acide, est différent de l'éther monoéthylique, obtenu dans la saponification de l'éther diéthylique ; ces deux éthers jouissent même de propriétés chimiques différentes : le premier se saponifie très aisément, le second très difficilement. L'éther de saponification possédant des propriétés différentes de celles présentées en général par les éthers-sels, M. Friedel a songé à en faire une sorte d'étheroxyde et en a conclu une formule de l'acide camphorique satisfaisante à l'époque où elle a été proposée, mais que les faits observés depuis sont venus démentir.

Si l'on traite, à la température du bain-marie, le camphre isonitrosé de Claisen et Manassé par l'acide chlorhydrique concentré ou par le chlorure d'acétyle à la température ordinaire, on le transforme en camphorimide ou en un mononitrile de l'acide camphorique ; on peut aussi le transformer en un acide camphoramique qui est identique à celui qu'on obtient en traitant l'anhydride camphorique par l'ammoniaque [A. Angeli, *D. ch. G.*, t. 26, p. 58; *Bull.* (3), t. 10, p. 557 ; L. Claisen et P. Manassé, *Ann. Ch.*, t. 274, p. 71 ; *Bull.* (3), t. 10, p. 1029 ; G. Oddo et G. Leonardi, *Gazz. chim. ital.*, t. 26, p. 405 ; G. Oddo, *D. ch. G.*, t. 28, p. 1915 ; *Bull.* (3),

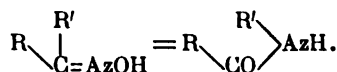
t. 16, p. 713]. Tout le monde s'accordant à donner au camphre et à l'isonitrosocamphre les deux formules



on ne peut pas admettre que l'isomérisation ne se soit pas faite suivant les schémas



D'ailleurs, cette dernière isomérisation n'est pas autre chose qu'un cas particulier de l'isomérisation des oximes découvertes par Beckmann :



La constitution qui vient d'être établie pour la camphorimide et le nitrile camphorique établit l'existence des deux carboxyles dans l'acide correspondant ; ce même fait ressort jusqu'à l'évidence de nouveaux et très intéressants travaux de M. Noyes.

De même que les monoéthers de l'acide camphorique sont différents, de même aussi les monoamides ; on obtient la seconde monoamide ou acide β -camphoramique en traitant la camphorimide par la potasse [K. Auwers et H. Schnell, *D. ch. G.*, t. 26, p. 1517 ; *Bull.* (3), t. 12, p. 85 ; L. Claisen et O. Manassé, *loc. cit.* ; W. Noyes, *D. ch. G.*, t. 27, p. 917 ; *Bull.* (3), t. 12, p. 1394, W. Noyes, *Am. chem. Journ.*, t. 16, p. 307 ; *Bull.* (3), t. 12, p. 1313 ; S. Hoogewerff et W. van Dorp, *Rec. trav. chim.*, t. 14, p. 252 ; *Bull.* (3), t. 15, p. 748]. Ces derniers ont constaté que l'acide hémipinique partageait avec l'acide camphorique la propriété d'avoir deux amides acides ; il est probable que cette propriété appartient à tous les acides bibasiques dont la formule n'est pas symétrique et doit également s'étendre à leurs éthers monoacides. On n'a pas cependant constaté jusqu'ici que cette isomérisation s'accompagne avec différences dans les propriétés chimiques.

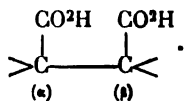
M. Noyes a traité les deux acides camphoramiques par l'hypobromite de sodium (méthode d'Hofmann) et a remplacé dans chacun d'eux le groupement CO-AzH^2 par AzH^2 . Les deux acides aminés ainsi obtenus sont différents, possèdent des anhydrides différents et,

traités par l'acide nitreux, fournissent les acides-alcools correspondants qui se déshydratent aisément en donnant des acides non saturés. Ceci montre que les deux groupements fonctionnels acides sont bien l'un et l'autre des carboxyles, puisqu'ils peuvent être l'un et l'autre transformés en CO-AzH^2 , puis, par la réaction d'Hofmann, en groupes AzH^2 . M. Noyes a rendu la démonstration plus frappante encore ; il a hydrogéné l'un des acides non saturés dont nous venons de parler et qu'il nomme acide campholytique ; il a fait l'amide du nouvel acide et l'a traité également par la méthode d'Hofmann ; il a obtenu une amine $\text{C}^{18}\text{H}^{15}\text{AzH}^2$; le second carboxyle a donc à son tour été remplacé par AzH^2 [*Am. chem. Journ.*, t. 16, p. 500 ; *Bull.* (3), t. 14, p. 122 ; *Am. chem. Journ.*, t. 17, p. 421 ; *Bull.* (3), t. 14, p. 1235 ; *D. ch. G.*, t. 28, p. 547 ; *Bull.* (3), t. 16, p. 458 ; *Am. chem. Journ.*, t. 18, p. 685 ; *Bull.* (3), t. 16, p. 2102 ; *D. ch. G.*, t. 29, p. 2326 ; *Bull.* (3), t. 18, p. 170].

L'acide camphorique est un dérivé succinique à chaîne fermée.

— La composition de cet acide bibasique et sa saturation complète montrent qu'il possède une chaîne fermée, ce qui est corroboré par la stéréoisomérie polyméthylénique dont il jouit. Il existe deux acides inactifs par compensation, transformables l'un dans l'autre par la chaleur, n'ayant qu'un seul anhydride (C. Friedel, *C. R.*, t. 108, p. 978).

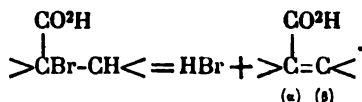
C'est encore à M. Noyes que nous devons l'établissement de la position respective des deux carboxyles dans l'acide camphorique. L'acide α -camphoramique se transforme en un acide aminé, puis en un acide-alcool. Ce dernier, oxydé par l'acide chromique, fournit un acide acétonique qui se décompose spontanément en acide carbonique et acétone ; cet acide est donc un acide β -cétonique et l'acide-alcool un acide β -hydroxylé ; comme l'hydroxyle tient la place que possédait auparavant le carboxyle, il en résulte que le carboxyle qui a disparu était attaché à un atome de carbone en position β par rapport à celui qui reste :



En d'autres termes, les deux carboxyles sont liés à deux atomes de carbone contigus ; l'acide camphorique est un dérivé succinique.

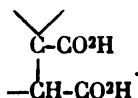
Le même auteur arrive à la même conclusion par un autre procédé. L'acide non saturé dérivé de l'acide β -camphoramique (acide *cis*-campholytique, isolauronolique) prend naissance par déshydra-

tation d'un acide-alcool; l'oxhydre qui remplace le carboxyle enlevé se combine avec un atome d'hydrogène pris à l'un des deux atomes de carbone contigus; M. Noyes montre que cet atome de carbone est précisément celui qui porte le second carboxyle et que l'acide isolauronolique est un acide non saturé $\alpha\beta$. En effet, si on hydrogène cet acide et qu'on brome par la méthode classique l'acide saturé qui prend naissance, on obtient un acide α -bromé; or, en enlevant à cet acide une molécule d'acide bromhydrique au moyen de la potasse alcoolique, on obtient à nouveau l'acide isolauronolique :



L'acide isolauronolique est donc un acide $\alpha\beta$ non saturé. Cette suite d'expériences, outre la démonstration de voisinage des deux carboxyles de l'acide camphorique, nous apporte encore deux faits importants.

Le premier est que le carboxyle qui a disparu dans l'acide isolauronolique était lié à un atome de carbone lié lui-même à un atome d'hydrogène. *L'acide camphorique contient le groupement atomique*

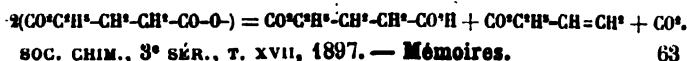


Nous savons de plus que, dans l'acide isolauronolique, la double liaison réunit les deux atomes de carbone auxquels, dans l'acide camphorique, sont attachés les deux carboxyles.

M. Walker est arrivé aux mêmes conclusions par un raisonnement s'appuyant sur des expériences extrêmement curieuses [J. Walker, *D. ch. G.*, t. 26, p. 461; *Bull.* (3), t. 10, p. 932; *Chem. Soc.*, t. 63, p. 495; J. Walker et J. Henderson, *Chem. Soc.*, t. 67, p. 337; *Bull.* (3), t. 14, p. 1004; *Chem. Soc.*, t. 69, p. 748; *Bull.* (3), t. 16, p. 1844]. Il a remarqué que, dans l'électrolyse d'un acide organique, l'acide propionique, par exemple, la décomposition de l'ion positif se fait suivant le schéma

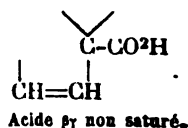
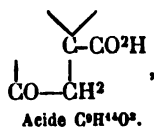


En appliquant le même mode de décomposition aux éthers mono-acides des acides bibasiques, on aura

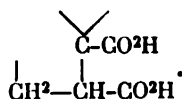


c'est-à-dire que l'acide succinique et ses homologues donneront naissance à des éthers d'acides $\alpha\beta$ non saturés. M. Walker a soumis à l'électrolyse les sels de sodium des deux monoéthers ortho et allo de l'acide camphorique. L'orthoéther lui a fourni le même acide isolauronolique obtenu par M. Noyes à l'aide de l'acide α -camphoronique, et il démontre, à l'aide de son dibromure, que c'est bien un acide $\alpha\beta$ non saturé.

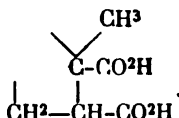
Quant à l'acide alloéthylcamphorique, il donne naissance à un acide non saturé isomère qui est non pas $\alpha\beta$ non saturé, mais $\beta\gamma$, comme le montre sa facile transformation en lactone. De plus, dans les produits de l'électrolyse, l'auteur a trouvé un acide acétonique $C^9H^{14}O^3$ qui peut être distillé sans décomposition, qui s'est formé dans l'oxydation de l'acide non saturé correspondant ou de la lactone isomère. Cet acide ne pouvant être β -cétonique est γ -cétonique. Cet acide $C^9H^{14}O^3$ possède autant d'atomes de carbone que l'acide non saturé qui lui a donné naissance ; il en résulte que l'on peut représenter ces deux acides par les deux schémas comparatifs :



Ce qui nous démontre dans l'acide camphorique l'existence du chaînon

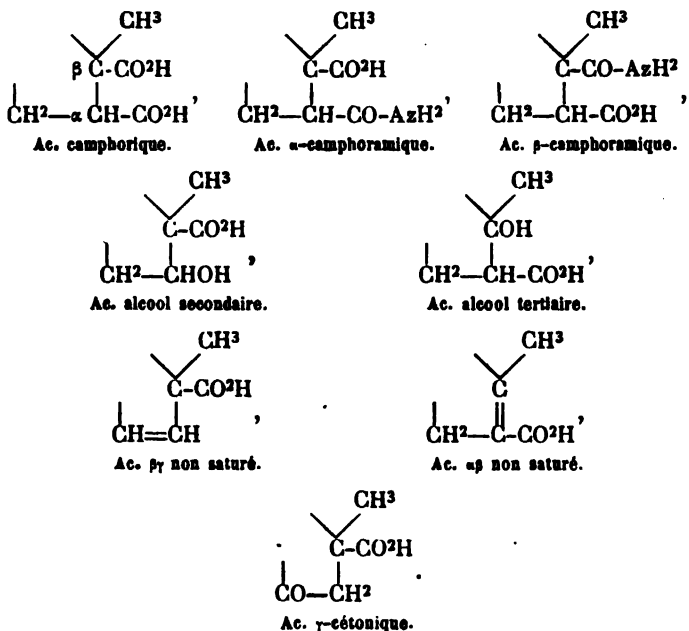


L'acide camphorique contient le chaînon



M. Noyes a constaté que, tandis que l'acide-alcool dérivé de l'acide α -camphoramique était un alcool secondaire, celui dérivé de l'acide β -camphoramique est, au contraire, alcool tertiaire. car il ne fournit pas d'acétone à l'oxydation, mais se déshydrate très facilement en donnant l'acide $\alpha\beta$ non saturé. Il faut donc qu'à l'atome de carbone auquel est lié ce carboxyle soit également attaché un groupement alcoolique : l'oxydation nous montrera que

ce groupement est un groupe méthyle. Nous avons maintenant les schémas suivants :



La fonction de l'acide $\beta\gamma$ non saturé s'explique très simplement maintenant que nous savons que l'atome de carbone β n'est lié à aucun atome d'hydrogène.

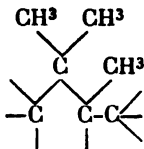
Il apparaît alors que, dans une chaîne fermée saturée, les carboxyles directement liés à un des atomes du noyau jouissent de propriétés acides atténuées quand l'atome du noyau est complètement substitué, tandis qu'ils jouissent des propriétés normales quand cet atome nodal est uni à un atome d'hydrogène :



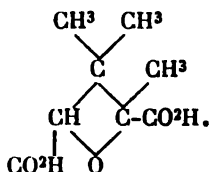
Les travaux de M. Walker ont, en effet, démontré que les produits obtenus avec les orthoéthers correspondaient aux dérivés de l'acide α -camphoramique et ceux des alloéthers avec ceux de l'acide β -camphoramique.

Oxydation de l'acide camphorique. — L'oxydation de notre acide au moyen de l'acide nitrique conduit aux acides camphanique,

camphoronique, dinitrocaproïque, triméthylsuccinique et diméthylmalonique [J. Kachler, *Ann. Ch.*, t. 159, p. 281; *Bull.* (1), t. 16, p. 339; *D. ch. G.*, t. 7, p. 1728; *Bull.* (2), t. 24, p. 315; *Ann. Ch.*, t. 191, p. 143; *Bull.* (2), t. 30, p. 456; W. Koenigs, *D. ch. G.*, t. 26, p. 2307; *Bull.* (3), t. 12, p. 607; J. Bredt, *D. ch. G.*, t. 27, p. 2092; *Bull.* (3), t. 14, p. 593]. La présence de ces deux acides montre dans la molécule l'existence du chaînon.

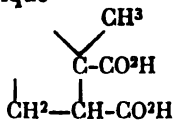


L'oxydation par le permanganate alcalin a fourni à M. Balbiano, outre l'acide oxalique, un acide $\text{C}^8\text{H}^{12}\text{O}^4$, dont il a établi la constitution :



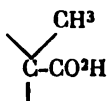
ainsi que celle de l'acide triméthylglutarique, que l'on obtient par sa réduction. La formation de cet acide a dû être précédée de celle de l'acide triméthylglutarique que le permanganate a oxydé ensuite [L. Balbiano, *Atti Linui*, 1894, t. 1, p. 278, et t. 2, p. 240; *D. ch. G.*, t. 28, p. 1507; *Bull.* (3), t. 16, p. 305; F. Mahla et T. Tiemann, *D. ch. G.*, t. 28, p. 2151; *Bull.* (1), t. 16, p. 462; L. Balbiano, *Gazz. chim. ital.*, t. 26, p. 1; *Bull.* (3), t. 16, p. 896; F. Mahla et T. Tiemann, *D. ch. G.*, t. 28, p. 2811; L. Balbiano, *D. ch. G.*, t. 30, p. 289 et 1901].

L'oxydation a détaché deux atomes de carbone de l'acide camphorique à l'état d'acide oxalique; les deux carboxyles voisins de cet acide ne se retrouvant plus dans la nouvelle molécule, il faut que l'un d'entre eux soit parti, ainsi que l'atome de carbone auquel il tient. Si nous reprenons le tronçon déjà connu de la molécule de l'acide camphorique

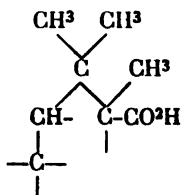


nous pouvons affirmer que c'est la partie encadrée qui a fourni

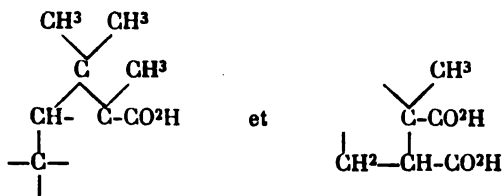
l'acide oxalique ; en effet, le départ de l'autre carboxyle eût entraîné le départ de 3 atomes de carbone. Il résulte de là que l'acide triméthylglutarique contient un des carboxyles qui préexistaient dans l'acide camphorique ; or, comme le carboxyle qui reste après oxydation est celui qui est uni à un atome de carbone tertiaire, c'est le groupement



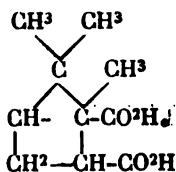
qui préexistait dans l'acide camphorique. Nous pouvons donc affirmer dans cet acide la présence du groupement atomique



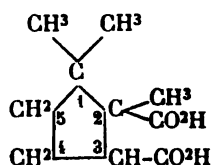
Nous démontrons par là que le radical uni à l'atome de carbone tertiaire auquel tient le carboxyle β est bien un méthyle. Remarquons maintenant que notre molécule contient d'une manière certaine les deux tronçons



Appliquons-les l'un sur l'autre en faisant coïncider les atomes communs aux deux tronçons, nous aurons



Il ne reste plus qu'à placer un atome d'hydrogène dont la position est évidente. L'acide camphorique constitue donc le *cyclo-*

pentane-triméthyl-112-diméthylolique-23**N° 211. — Sur la réaction de Schiff appliquée à quelques fuchsines substituées ; par M. P. CAZENEUVE.**

Dans une note précédente (1), j'ai signalé que la fuchsine S décolorée par SO^2 ne donne pas la réaction de Schiff avec les aldéhydes. La sulfoconjugaison de la fuchsine a ainsi modifié ses propriétés, l'aldéhyde ne pouvant plus se souder sans doute au point de fixation occupé par le groupe SO^3H .

Certains homologues de la fuchsine, l'orthotolylfuchsine, la xylylfuchsine, sont au contraire très sensibles à l'action des aldéhydes après décoloration par SO^2 . La couleur obtenue est plus bleutée qu'avec la fuchsine ordinaire (observation inédite de M. Sisley).

M. Cérésolo, directeur de *La Badische* (succursale de Neuville-sur-Saône), a eu l'obligeance de m'adresser des fuchsines polysubstituées sulfoconjuguées ou non, parfaitement pures que j'ai expérimentées au point de vue de la réaction des aldéhydes après décoloration par SO^2 .

J'ai étudié ainsi le chlorhydrate de tétraéthyl-méthyl-phényl-rozaniline et l'acide de cette base monosulfonique, puis le chlorhydrate de diéthyl-diméthyl-diphénylpararosaniline et son acide disulfonique.

J'ai préparé, comme dans mes études précédentes avec la fuchsine S, des solutions de ces fuchsines substituées suivant la prescription de Mohler, afin de les mettre dans les conditions les plus sensibles à l'action des aldéhydes.

J'ai fait ainsi pour chacune de ces fuchsines, qui sont de belles matières colorantes bleues, la solution suivante :

Eau	200 ^{cc}
Solution de fuchsine au 1/1000 ^e	30
Bisulfite de sodium 34° B	20
Acide sulfurique 66° B	3

(1) Voir *Bull. Soc. chim.*, 3^e série, t. 17, p. 196.

L'acide sulfurique est ajouté à la solution de fuchsine après addition de bisulfite.

Ces fuchsines hexasubstituées, heptasubstituées et même octosubstituées se décolorent sensiblement, dans ces conditions, en présence de l'acide sulfureux produit, mais très lentement. La diéthyl diméthyl diphenyl pararosaniline donne cependant, un léger dépôt bleu insoluble et son acide monosulfonique conserve une teinte légèrement verdâtre.

Dans tous les cas, ces solutions ne sont pas du tout des réactifs des aldéhydes. Une quantité très appréciable d'aldéhyde formique, éthylique, etc., ne donne rien. Un grand excès d'aldéhyde, saturant l'acide sulfureux sans doute, fait réapparaître peu à peu la coloration bleue primitive de tous ces corps. Pas plus que la fuchsine S, ces fuchsines ne donnent la réaction de Schiff, si sensible avec la fuchsine ordinaire et quelques homologues.

N° 212. — Sur le point de congélation du lait et quelques faits connexes. Réponse à diverses objections ; par M. J. WINTER.

La présente note est le résumé d'une communication faite par moi à la dernière séance de juillet 1897 de la Société.

Le but de cette communication était de répondre à quelques objections.

On se souvient que MM. Bordas et Génin ont nié la *constance* du point de congélation du lait que j'ai signalée en 1895 (*C. R., Acad. sc.*, 11 novembre 1895) ; et que M. Ponsot, tout en reconnaissant cette constance, a critiqué quelques points particuliers de mes recherches.

Pour répondre à ces critiques, j'ai cru devoir rappeler à la Société Chimique les raisons générales qui m'avaient poussé, il y a longtemps déjà, à entreprendre ces recherches sur le lait et d'autres liquides de l'organisme.

Je ne reviendrai ici sur ces raisons que succinctement et renvoie aux mémoires que j'ai publiés antérieurement (*Arch. génér. de Physiol.*, janvier et avril 1896). Je reprendrai seulement les objections principales.

I. — Celle qui me fut faite le plus souvent depuis deux ans, la voici : Il est difficile de comprendre que le lait, de composition si variable, non seulement d'une espèce animale à l'autre mais chez une même espèce et un même individu, puisse avoir un point de congélation constant.

MM. Bordas et Génin l'ont particulièrement bien formulée dans leur première note (*Bull. Soc. chim.*, 5 mars 1897) où, pour justifier leurs résultats très variables, ils s'expriment de la façon suivante :

« Il était facile de prévoir ces résultats. Le point de congélation d'un lait dépend du point de congélation de ses éléments solides dissous et du volume de ses éléments émulsionnés, etc., etc... »

L'objection ne saurait ni me surprendre ni me déplaire, car elle vient naturellement à l'esprit et caractérise nettement la différence entre le but que je poursuis et celui qu'on se propose habituellement d'atteindre dans les recherches chimiques appliquées aux liquides de l'organisme. Ne pouvant rappeler cette différence sans entrer dans des détails inévitables et longs, je me contente de répondre qu'un fait, quelque étrange qu'il paraisse, est une réalité indiscutable s'il n'est pas le résultat d'une erreur opératoire. Or, les recherches de Hamburger confirmant les miennes, quant au lait, aussi pleinement que possible, l'erreur opératoire doit être écartée ou tout au plus être ramenée à une erreur systématique et constante, liée au mode opératoire.

J'ajoute toutefois que, s'il est évident que le point de congélation d'un milieu dépend, ici comme partout ailleurs, des éléments qui s'y trouvent associés, il ne s'ensuit pas que, ces éléments variant individuellement, la somme de leurs influences sur l'abaissement ne puisse rester constante.

Il suffit pour cela que ces variations élémentaires se compensent. Or, il résulte précisément des faits que j'ai publiés jusqu'ici que c'est bien là ce qui se passe dans tous les liquides organiques. Toute la particularité de mes recherches, tout leur intérêt biologique repose sur la découverte de ce fait, très minime en apparence, mais très général et fort compliqué dans ses détails. La compensation constitue un mécanisme puissant dont l'organisme dispose pour le maintien de son homogénéité et la coordination de ses multiples fonctions.

Ce mécanisme est mis en œuvre par les éléments anatomiques et suivant des modalités variables avec les fonctions organiques. Par l'intermédiaire de la compensation physique, la constitution chimique générale d'une humeur se trouve, dès lors, dépendre du jeu de ces éléments anatomiques. Il est facile de voir que cette corrélation constitue un point de vue nouveau et important pour l'analyse physiologique.

Pour que la compensation se manifeste il n'est d'ailleurs pas nécessaire que le point de congélation reste constant. Ce dernier

cas, toutefois, est fréquent et remarquable. L'explication ne peut se trouver que dans des considérations sur l'équilibre intra-organique dépendant de phénomènes d'un ordre assez différent de ce qui nous occupe ici. Il ne sera que plus tard fait appel à ces phénomènes.

D'autre part, le rôle d'éléments compensateurs paraît dévolu, comme je l'ai montré ailleurs (*Arch. gén. de Physiol.*, *loc. cit.*), à certaines substances spéciales dont la raison d'être était, jusqu'ici, aussi obscure que possible. *Je veux parler des matières minérales inertes des plasmas dont les chlorures alcalins forment la majeure partie.* Elles réalisent ce but par leur grande diffusibilité qui leur livre passage partout.

Quoi qu'il me soit impossible de préciser ici tous les points de cette question complexe, contrôlés par des centaines d'expériences soit sérieuses, soit isolées, voici un aperçu *schématique* de ce mécanisme. Ce n'est d'ailleurs que la reproduction de ce que j'ai dit ailleurs (*loc. cit.*) et de ce que j'ai communiqué verbalement en juillet dernier.

Si l'on considère que le dissolvant organique n'est pas l'eau mais la solution chloruro-saline d'une concentration déterminée fixe pour un organe donné ; si, d'autre part, dans ce milieu *salin* on introduit de la matière organique susceptible de s'y modifier chimiquement, la concentration initiale de cette solution salée se modifiera automatiquement à la faveur des membranes cellulaires, de leur porosité moléculaire spéciale (Voir *Arch. de Physiol.*, *loc. cit.*) et des courants osmotiques, de telle façon que la *somme* des molécules organiques et minérales du milieu réponde constamment aux besoins chimiques et mécaniques de la fonction correspondante. Ainsi, par exemple, la modification sera, dans le lait, dans le sérum, etc., telle que le point de congélation restera toujours constant.

De cet antagonisme permanent entre la matière organique combustible et la matière minérale (chlorures) inerte et passive, résulte une propagation régulière et progressive des réactions intra-organiques, les chlorures formant en quelque sorte tampon modérateur. Les réactions s'arrêtent même pour une certaine concentration et se renversent. Toutes ces transformations sont donc cycliques. Dans le sérum sanguin ces cycles sont très petits. D'autres phénomènes viennent, d'ailleurs, compliquer le système.

Il résulte, en outre, de cette intervention particulière des chlorures, qu'un organe quelconque reste constamment en rapport intime avec l'organisme général.

En somme la compensation, quand elle sera bien connue, donnera la clef de bien des faits obscurs actuellement, notamment de bon nombre de manifestations que l'on observe après les injections salines. — Mais ce n'est pas ici le lieu de parler de cet ordre de faits.

Malheureusement il n'est pas encore, à l'heure actuelle, possible de suivre rigoureusement cette compensation mutuelle des éléments d'une dissolution complexe comme le lait. L'étude des solutions hétérogènes et des actions réciproques de leurs molécules, dissoutes ou en suspension, n'est pas assez avancée pour cela. J'aurai bientôt l'occasion d'apporter d'autres faits.

II. — Les critiques que m'adressa M. Ponsot sont relatives à certaines particularités de mes communications.

M. Ponsot pense que l'expression : concentration moléculaire, que j'ai employée pour désigner la concentration mesurée par l'abaissement du point de congélation, est impropre.

Je répondrai simplement que l'abaissement de la température de congélation étant fonction de la concentration d'une part et du nombre de molécules de l'autre (loi de Raoult), l'expression est justifiée. Il est certain toutefois que cet abaissement n'est pas exclusivement fonction du nombre de molécules, mais aussi de conditions inconnues actuellement, car j'ai des raisons très motivées pour ne pas admettre l'hypothèse d'Arrhenius sur la dissociation en ions, cette hypothèse, à mon avis, ne répond à rien de bien concevable.

M. Ponsot pense aussi qu'il faut être très réservé sur l'emploi du terme : pression osmotique, qui se trouve fréquemment dans mes notes et sur les rapports qui, à des températures différentes, existent entre cette pression et l'abaissement du point de congélation.

Je répondrai à cela que je suis d'accord avec lui pour reconnaître que la notion de pression osmotique appliquée aux solutions concentrées dans des conditions de température quelconques, est encore une notion vague. Mais la corrélation ci-dessus n'en existe pas moins. Il était nécessaire d'en parler dans mes notes et cela m'était permis en raison des noms éminents qui se rattachent à la question. Mais je lui ai laissé son sens vague et n'en ai parlé que pour attirer l'attention sur les causes probables de certains phénomènes.

En ce qui concerne le point de congélation du lait et sa *constance*, M. Ponsot a bien voulu reconnaître que mes expériences doivent être exactes sauf qu'il pense que la température vraie n'est

pas — 0°,55 mais — 0°,52. Je ne fais pas de difficultés pour accepter cette divergence en sa faveur. Elle dépend du mode opératoire et l'on sait que M. Ponsot a opéré dans des conditions de haute précision.

Quant à l'emploi du point de congélation pour reconnaître le mouillage, comme je l'ai indiqué en 1895, M. Ponsot croit qu'il faudrait au préalable se rendre compte des variations possibles d'une race à l'autre et du commencement à la fin des traites. Je renvoie sur ce point à mes communications à l'Académie des Sciences (1). On y trouvera la réponse à cette objection ; quels que soient le lait et le moment de la traite, l'abaissement reste le même.

La correction du mouillage par addition de substances quelconques est possible. Mais, je l'ai dit il y a longtemps déjà, cette correction *exacte* exigerait une précision telle qu'elle est difficilement accessible aux trafiquants.

Pour terminer j'exprime : 1° le vœu qu'on se mette d'accord sur une marche opératoire uniforme pour déterminer la température de congélation ; et 2° le regret que M. Hamburger ait omis dans son travail de citer mes recherches publiées dès 1895.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur la solubilité des liquides ; A. AIGNAN et E. DUGAS (*C. R.*, t. 125, p. 498 ; 4.10.97). — Les auteurs rappellent les expériences d'Alexejew relatives au coefficient de solubilité réciproque de deux liquides mis en présence. En considérant le mélange de deux liquides dont les proportions sont peu différentes, on ne voit pas, *a priori*, quel est celui qui doit jouer le rôle de dissolvant quand le mélange devient homogène à une température convenable. Il existe des mélanges chez lesquels ce doute incertitude persiste alors que les deux liquides sont en proportions très différentes : tels sont les mélanges d'acide acétique hydraté et de benzène pur :

Acide acétique.....	30°	40°	50°	60°	70°
Benzène.....	70°	60°	50°	40°	30°
Mélange homogène.....	102°	75°	50°	30°	2°,5

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 23 décembre 1896.

Si on chauffe les mélanges contenant 30, 40 et 50 0/0 d'acide acétique, la surface de séparation tend à disparaître *vers la partie inférieure* ; aux temp. respectives de 75 et 50°, on a donc des solutions saturées d'ac. acétique dans le benzène. Si on chauffe, à partir de 0°, les mélanges renfermant 60 et 70 0/0 d'ac. acétique, la surface de séparation tend à disparaître *vers la partie supérieure*. Donc, aux temp. respectives de 30° et de 2°,5, les tubes renferment des solutions saturées de benzène dans l'acide acétique.

G. ANDRÉ.

Densités de quelques gaz faciles à liquéfier ; A. LEDUC (*C. R.*, t. 125, p. 571 ; 18.10.97). — L'auteur trouve les densités suivantes : CO_2 , $D = 1.5287$; Az^2O , $D = 1.5301$; HCl , $D = 1.2692$; H^2S , $D = 1.1895$; Cl , $D = 2.4910$; AzH^3 , $D = 0.5971$; SO^2 , $D = 2.2639$.

G. ANDRÉ.

Recherches sur les solutions salines. Chlorure de lithium ; Georges LEMOINE (*C. R.*, t. 125, p. 603 ; 26.10.97). — *LiCl et eau* :

Poids de sel pour 100 grammes de solution	4.26	12.18	22.2	32.5	41.4	43.2
Poids spécifique à 0°	1.026	1.073	1.133	1.203	1.267	1.292

Ces données expérimentales se rapprochent d'un groupe de deux droites ; il semble qu'il y ait une modification dans la constitution de la dissolution depuis 13 LiCl jusque vers 6 LiCl par litre, soit depuis $(\text{LiCl} \cdot 3\text{H}^2\text{O})$ jusque vers $(\text{LiCl} \cdot 8\text{H}^2\text{O})$. — Les chaleurs de dilution croissent régulièrement avec la quantité d'eau. Au delà de $\text{LiCl} + 116\text{H}^2\text{O}$, il n'y a plus de chaleur dégagée.

LiCl + alcool méthylique. — Le sel anhydre, en se dissolvant dans un excès d'alcool, dégage $+ 10^{\text{cal}}$,9 pour LiCl ; quant à la chaleur de dilution, au delà de $\text{LiCl} + 48\text{OH}^2\text{O}$, il n'y a plus dégagement de chaleur.

LiCl + alcool éthylique. — Le sel anhydre, en se dissolvant dans un excès d'alcool, dégage $+ 11^{\text{cal}}$,7. La solubilité a fourni à l'auteur les chiffres suivants :

Température	1°,6	5°,7	13°,0	23°,0	40°,6	62°,6
Rapport du poids de sel au poids de dissolution saturée	0.14	0.14	0.13	0.14	0.15	0.18

ce qui correspond à peu près à deux droites se coupant vers 30° sous un angle très faible.

La solubilité décroît progressivement de l'eau à l'alcool éthylique, puis à l'alcool amylique, à mesure que le poids moléculaire $C^*H^{2*}+2O$ augmente. Au delà de $LiCl.35C^*H^6O$, il n'y a plus sensiblement de chaleur dégagée par la dilution. G. ANDRÉ.

Sur la réfraction atomique du fluor ; F. SWARTS [*Bull. de l'Acad. Royale de Belgique* (3), t. 34, p. 293-307]. — Dans les conditions qu'on lira dans le mémoire original, l'auteur a calculé à nouveau les indices de réfraction atomique de composés chlorés et bromés. Il a déterminé ensuite la même constante pour une série de composés organiques fluorés préparés par lui. Voici les moyennes de ces déterminations :

	COMBINAISONS SATURÉES.		COMBINAISONS NON SATURÉES.	
	Nombre.	Indice.	Nombre.	Indice.
Composés chlorés	12	5,9028	4	6,001
— bromés	9	8,762	5	8,759
— fluorés	9	1,082	7	0,775

L'indice du fluor est donc voisin de celui de H (1.051), il lui est même inférieur dans les composés à double soudure.

Au sujet de ceux-ci, et considérant la différence notable entre les composés saturés et non saturés, l'auteur se demande si la constitution de C^2Br^3Fl ne serait pas $Fl \begin{matrix} \diagup C=Br^2 \\ | \\ CBr \end{matrix}$. M. DELACRE.

Sur le chlorure de parastannyle ; R. ENGEL (*C. R.*, t. 125, p. 464 ; 27.9.97). — L'acide métastannique a pour formule $Sn^5O^{11}H^2.9H^2O$ et $Sn^5O^{11}H^2.4H^2O$, suivant qu'on l'a desséché à l'air ou dans le vide. Après avoir subi une ébullition prolongée dans l'eau, il donne deux hydrates (dessiccation à l'air et dans le vide) contenant 2 moléc. d'eau de moins que les deux hydrates précédents. Il fournit, de plus, avec HCl, un chlorure contenant 2 moléc. d'eau de moins que le chlorure métastannique et qui, comme ce dernier, est décomposable par l'eau en excès. Le produit de cette décomposition, préparé et lavé à froid, donne, par dessiccation, non pas les hydrates de l'acide métastannique préparé et lavé à froid, mais bien ceux à 2 moléc. d'eau en moins qui corres-

pendent au nouveau chlorure. Ainsi, l'ac. métastannique, après avoir subi l'action de l'eau bouillante, forme un chlorure à propriétés spéciales. Cet acide métastannique est changé en sel de potassium, on en redégage l'acide qu'on convertit en chlorure, d'où on retire de nouveau l'acide : il ne perd, dans ces multiples transformations, ni sa composition spéciale, ni ses propriétés ; il donne toujours avec HCl un chlorure distinct du chlorure métastannique par sa composition et ses propriétés. C'est à ce nouvel acide stannique bien défini que l'auteur donne le nom d'acide *parastannique*.

G. ANDRÉ.

Sur la stabilité des sulfures de strontium phosphorescents ; J. A. MOURELO (*C. R.*, t. 125, p. 462 ; 27.9.97). — L'auteur examine l'action de l'air sur les sulfures phosphorescents, dont il a antérieurement décrit les préparations et propriétés. Tous les sulfures de strontium, quand on les expose à l'air et au soleil, à la temp. de 45°, se décomposent dans un temps plus ou moins long avec production de H²S et oxydation irrégulière du résidu.

Les impuretés des sulfures, surtout si elles sont alcalines, contribuent à la phosphorescence, donnent de la stabilité et de la résistance vis-à-vis de l'oxydation. Les monosulfures de strontium phosphorescents sont peu stables ; comme les sulfures alcalins et alcalino-terreux, ils se polysulfurent et se sulfatent aisément. Ces altérations n'ont d'influence directe sur la phosphorescence du sulfure de strontium qu'en ce qu'elles impliquent sa destruction et la formation de corps qui ne sont plus phosphorescents.

G. ANDRÉ.

Sur les impuretés des cuivres bruts ; SCHLAGDENHAUFFEN (*C. R.*, t. 125, p. 573 ; 18.10.97). — L'auteur met en évidence, dans les cuivres bruts, la présence de l'arsenic et de l'antimoine sous forme d'oxydes. Ceux-ci sont dissous par l'eau, la potasse, l'acide chlorydrique faible, quand on met les cuivres en contact avec ces divers réactifs. Le chauffage de la limaille de cuivre, au sein de CO², fournit un sublimé cristallin dans lequel on peut facilement démontrer la présence des deux impuretés sus mentionnées.

D'autres échantillons ont fourni par chauffage un sublimé qui, traité par AzO³H, donnait les caractères de l'acide sélénieux. Un dernier échantillon a fourni un sublimé de PbS.

G. ANDRÉ.

Sur quelques dérivés fluobromés en C² (1) ; F. SWARTS [*Bull. de l'Acad. Royale de Belgique* (3), t. 33, p. 439-474]. — L'auteur

obtient, pur, le tétrabromure d'acétylène par saturation du brome par ce gaz et rectification dans un Lebel 6 boules dans le vide. Il le traite (3 mol.) dans un appareil de platine par 1 mol. de fluorure d'antimoine et 1/2 mol. de brome pendant 12 heures à 130°. On lave le produit à HCl, à l'acide tartrique et au sulfite de soude.

Les rectifications se font jusqu'à 170°, on termine dans le vide en séparant — 100°; 100-130°; 130-135°; ces deux premières portions sont rectifiées sous pression ordinaire. On retire en fin de compte deux produits;

1° *Difluordibrométhane*, Ébullition 107-109°; $d^{20} = 2.31204$; $R^{30} = 1.46223$; n'attaque le verre qu'au rouge;

2° *Tribromofluoréthane*, Éb. 173°.2 (170 mm.); $d^{18} = 2.67369$; $R^{18} = 1.56383$; n'attaque le verre qu'au rouge.

Rendement avec 570 gr. de tétrabromure environ : 115 gr. de difluoro, 85 de tribromo, 260 de produit inattaqué.

Avec 800 gr. de tétrabromure pendant 18 heures et 2 mol. de fluorure d'antimoine, on a obtenu 430 gr. de composé, Éb. 106°.8 (760 mm.), 70 gr. de 100-106°.5 et de 107-120°, rien au-dessus.

Dans ces opérations, il se fait des traces de tétrabromofluoréthane.

Réactions du tribromofluoréthane. — Dans 85 gr., on verse peu à peu une solution de 17 gr. KOH dans 120 d'alcool; réaction vive; après 1 heure de chauffe et 12 heures de repos, on distille et on lave à l'eau. $C^3H^3Br^3Fl$; Éb. 90°.3 (748 mm.); $D^{17.5} = 2.29082$; $R^{17} = 1.49539$; n'attaque pas le verre à froid; attire O en donnant un fluorure acide.

L'ammoniaque alcoolique agit comme KOH sur $C^3H^3FlBr^3$. Zn en poudre (50 gr.) réagit sur $C^3H^3Br^3Fl$ (70 gr. + 140 gr. alcool). Après 3 heures on distille au b. m. en refroidissant énergiquement. Le produit $CHBr = CHF$, bout à 36°.5 (760 mm.); $D^{16.5} = 1.6939$; $R^{16} = 1.41765$.

Réactions du dibromodifluoréthane. — Avec KOH comme plus haut C^2HFIBr^2 , Éb. 91°. — Avec Zn $CHBr = CHF$, Éb. 36°.5.

Cette dernière réaction permet d'attribuer au produit primitif la formule $CHBr^2 = CHF$.

C^2HFIBr^2 (dissous dans CCl^4) fixe Br^2 en donnant un liquide Éb. 203-206° avec légère décomposition; $D^{16} = 2.93866$; $R^{16} = 1.59707$. Par KOH alcoolique C^2HFIBr^2 donne C^2FIBr^3 . Liquide à odeur camphrée Éb. 147°.2 (758 mm.); $D^{15} = 2.6699$; $D^{20} = 2.6659$; $R = 1.54821$. Celui-ci fixe directement O de l'air, mais moins facilement que C^2HFIBr^2 . Par addition du brome, il donne C^2Br^5Fl crist. fus. 176° à odeur camphrée.

Les composés fluorés décrits dans ce mémoire entrent en ébullition environ 70° au-dessous des composés bromés correspondants.

M. DELACRE.

Sur quelques dérivés fluobromés en C³ (II); F. SWARTS [*Bull. de l'Acad. Royale de Belgique* (3), t. 34, p. 307-326]. — 200 gr. de C³HFIBr⁴ sont chauffés à 130° à reflux pendant 30 heures avec 34 gr. de fluorure d'antimoine et 20 gr. de brome. Après lavage à l'eau et au sulfite de soude, on sépare par distillation :

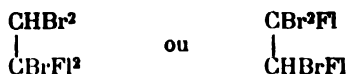
1° C²HBr²FI³, Eb. 81°.5,

2° C²HBr³FI², Eb. 146°; D^{17.5} = 2,60772; D²⁰ = 2,60277.

L'action du zinc en poudre sur C²HBr³FI² est très énergique ; on opère en solution alcoolique ; on chauffe à 50° pour recueillir le produit ; on le lave ; on le dessèche à CaCl² et on le fait passer sur P²O⁵ chauffé. C'est C²HBrFI² ; Eb. 19°.5 ; D⁰ = 1.84337. Le rendement est de 18 gr. pour 50 gr. Ce composé s'oxyde lentement à l'air ; il fixe le brome pour régénérer le produit primitif.

L'alcoolate de sodium (de 4^{rr}.8 Na) versé dans 60 gr. de C²HBr³FI² ; après 5 heures, on chauffe 1 heure à 70°, puis on distille au bain d'huile ; on lave à l'eau. Rendement, 30 gr. en C²Br²FI² ; Eb. 70°.5 (771 mm.) ; D²⁰ = 2.31212. En mélangeant ce produit d'eau et en faisant passer un courant d'oxygène, il entre en ébullition en formant CFIBr².CO²H ; C²FI²Br² fixe Br² ; le produit bout à 186°.5, fond à 62° et possède une odeur camphrée.

Constitution de C²HBr³FI². — Ce composé perdant Br² par Zn est



d'autre part C²HFIBr², d'après le mémoire précédent, est vraisemblablement CHFI=CBr² et le tétrabromofluoréthane CBr³—CHFIBr. De la constitution de ce dernier, l'auteur conclut à celle de son produit de substitution fluorée CBr²FI—CHFIBr. M. DELACRE.

BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS.

EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 12 NOVEMBRE 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal de la dernière séance est adopté.

Sont proposés pour être nommés membres résidents :

M. DUFFOURC, pharmacien de 1^{re} classe, 19, rue Drouot, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. TIFFENEAU, interne à l'hôpital Ricord, présenté par MM. VALEUR et BÉHAL ;

M. CORRIEZ, pharmacien, 294, rue de Belleville, présenté par MM. VALEUR et BÉHAL ;

M. MARQUIS, 4, rue du Fer-à-Moulin, présenté par MM. FRIEDEL et CHABRIÉ ;

M. LABBÉ, 30, rue du Luxembourg, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL ;

M. FLATAU, 155, boulevard Saint-Germain, présenté par MM. FRIEDEL et BÉHAL

Sont proposés pour être membres non résidents :

M. MONTALAND (Louis), préparateur à la Faculté des sciences de Lyon, présenté par MM. BARBIER et ROUSSET ;

M. BRISAC (Marc), préparateur à la Faculté des sciences de Lyon, présenté par MM. BARBIER et ROUSSET ;

M. MAEGHERMAN (Albert-Eugène), 40, boulevard des Ecoles, à Lens (Pas-de-Calais), présenté par MM. BÉHAL et VALEUR.

La Société a reçu avis du ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts que le Congrès des Sociétés savantes aurait lieu le 12 avril 1898.

Les membres de la Société qui désireraient prendre part à ce Congrès sont priés de se faire inscrire au Secrétariat.

La Société a reçu trois plis cachetés :

Un de M. Hazard-Flamand, à la date du 23 septembre 1897 ;

Un de M. Bouveault, à la date du 23 septembre 1897 ;

Un de M. Muttelet, à la date du 14 octobre 1897.

M. MOISSAN s'excuse de ne pouvoir assister à la séance ; il fera sa communication dans la prochaine séance.

La Société a reçu :

Les « Mémoires de la Société des sciences physiques et naturelles de Bordeaux » et les « Procès-verbaux » de la même Société, de 1894-1895 et de 1895-1896 ;

Les « Observations pluviométriques et thermométriques » faites dans le département de la Gironde, par M. G. Rayet ;

Les discours prononcés à la séance générale du Congrès des Sociétés savantes, par MM. Ernest Babelon et Alfred Rambaud ;

Le trente-deuxième fascicule du deuxième supplément du *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, de Ad. Wurtz ;

La Loi des équivalents, par M. G. Marqloÿ ;

Le seizième fascicule du *Dictionnaire de chimie industrielle*, de MM. Villon et Guichard ;

The Journal of the College of science of l'Université impériale du Japon ;

Die Kieming der Zaadplanten, de M. J.-J. Vandevelde ;

La Gessatura dei vini in Sicilia, de Neli Maltese ;

On the ferrocyanides of zinc and manganese, de MM. Edmond H. Milles et J.-A. Mathews ;

An electrical method of the determining, the moisture content of arable soils, de Milton Whitnez, Frank D. Gardner et Lyman J. Briggs ;

Les fascicules 5 et 6 de l'*Handbuch der organischen chemie*, de J. Beilstein.

M. DESGREZ a constaté que le chloroforme se décompose, même à froid, au contact d'une solution étendue de potasse, en donnant non plus de l'acide formique, mais ses générateurs, l'oxyde de carbone et l'eau. Le chloral, comme on devait s'y attendre, et le bromoforme donnent la même réaction. L'iodoforme, le méthyl- et le phénylchloroforme ne donnent aucun dégagement gazeux. Il en est de même des autres dérivés chlorés du méthane.

La lumière solaire active cette décomposition ; l'obscurité la ralentit.

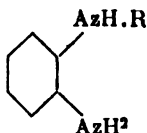
M. Desgrez s'est assuré que cette formation d'oxyde de carbone,

en liqueur alcaline aqueuse, pourra être mise à profit pour la recherche toxicologique du chloroforme.

M. TANRET rappelle qu'il a publié en 1874, une note dans les *Comptes rendus*, intitulée : « Sur un cas de décomposition de l'hydrate de chloral », dans laquelle il exposait que, lorsqu'on ajoute du permanganate de potasse dans une solution alcaline d'hydrate de chloral, il se dégage de l'oxyde de carbone et que la liqueur contient alors du carbonate, du formiate et du chlorure de potassium.

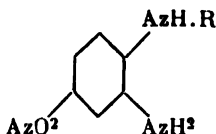
M. MUTTELET a fait réagir le dérivé para-nitré du chlorure de benzoyle :

1° Sur les orthodiamines monosubstituées du genre



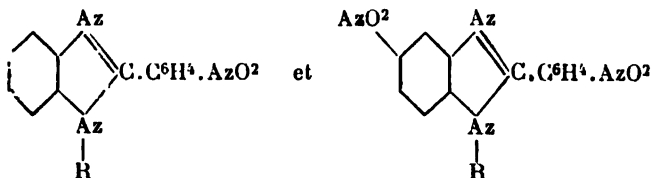
où R peut être gras ou aromatique ;

2° Sur les dérivés nitrés



de ces orthodiamines.

Il a obtenu des nitro-amidines



qui sont des isomères des nitro-amidines décrites par l'auteur (*Bull. Soc. chim.*, t. 17, p. 865).

M. LE BEL a recueilli une certaine quantité de monas okenii, qui est une sulfuraire rouge bien connue. La matière colorante se trouve être de la carotine. Il a observé le même microbe en granulations punctiformes rouges apparaissant dans la vase gardée un an dans un flacon mal bouché. L'auteur se réserve de poursuivre l'étude de cette sulfuraire.

M. TANRET a constaté la présence de la chitine dans certains lichens, comme *Peltigera canina* et *Lobaria pulmonaria* (pulmonaire de chêne). La théorie, qui considère les lichens comme des algues-champignons, se trouve ainsi chimiquement confirmée, puisque la partie algique des lichens cités contient de la chlorophylle, comme certaines algues, et leur partie fongique de la chitine, comme les champignons.

M. LABBÉ et M. FLATAU font une communication sur de nouveaux composés cristallisés qui permettent de distinguer d'une façon certaine le géraniol et le citronnellol.

M. FRIEDEL signale l'examen de quelques objets trouvés dans les fouilles d'Abydos. Des aiguilles métalliques formées par enroulement d'une lame renfermaient environ 92 0/0 de cuivre et 0,8 0/0 d'étain.

Il a analysé aussi une substance qui s'est trouvée formée de savon calcaire. Il pense que l'on se trouve probablement là en présence d'un fard à base de carbonate de calcium et de matière grasse, qui s'est, suivant le processus ordinaire, transformée en acide gras combiné au sel calcaire.

SÉANCE DU VENDREDI 26 NOVEMBRE 1897.

Présidence de M. TANRET.

Le procès-verbal est mis aux voix et adopté.

Sont nommés membres résidents :

M. DUFFOURC, pharmacien de 1^{re} classe, 19, rue Drouot ;

M. TIFFENEAU, interne à l'hôpital Ricord ;

M. CORRIEZ, pharmacien, 294, rue de Belleville ;

M. MARQUIS, 4, rue du Fer-à-Moulin ;

M. LABBÉ, 30, rue du Luxembourg ;

M. FLATAU, 155, boulevard Saint-Germain.

Sont nommés membres non résidents :

M. MONTALAND (Louis), préparateur à la Faculté des sciences de Lyon ;

M. BRISAC (Marc), préparateur à la Faculté des sciences de Lyon ;

M. MAEGHERMAN (Albert-Eugène), 40, boulevard des Écoles, à Lens (Pas-de-Calais).

Sont proposés pour être membres résidents :

M. DIENERT, 8, place de la Maine, à Saint-Mandé (Seine), présenté par MM. WYROUBOFF et BERTRAND ;

M. JABOIN, pharmacien, 27, rue Miromesnil, présenté par MM. VILLIERS et DARDANNE.

Est proposé pour être membre non résident :

M. LACAZE, professeur, 21, rue de la Croix, à Saint-Étienne, présenté par M. FRIEDEL et BÉHAL.

M. A. COLSON a déposé un pli cacheté à la date du 26 novembre 1897.

La Société a reçu :

Le *Manuel d'analyse chimique*, de M. E. Fleurent ;
The journal of physical chemistry.

M. LINDER, au nom de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, offre à la Société chimique les cinq volumes qui forment les comptes rendus du 2^e Congrès international de chimie appliquée, tenu à Paris, en 1896, et qui ont été rédigés sous la direction de M. François Dupont, son secrétaire général. Ces comptes rendus renferment les discussions et les mémoires qui ont été présentés sur les divers sujets d'analyse et de fabrication, dont le congrès a eu à s'occuper et qui sont relatifs aux industries des produits chimiques, électro-chimiques, métallurgiques, pharmaceutiques et médicaux, de la sucrerie, de la vérification, de la brasserie, de la distillerie, de la meunerie, de la laiterie, et à la chimie agricole.

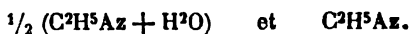
M. MOISSAN communique les résultats des expériences sur la liquéfaction du fluor qu'il a faites en commun avec M. Dewar.

M. CARNOT a étudié les différentes combinaisons qui se forment dans les aciers avec les divers éléments qu'on y introduit P.As.Si, Cr, Mn. Il a pu isoler un certain nombre de combinaisons bien définies en attaquant les aciers, soit par les acides très étendus, soit par le chlorure de cuivre.

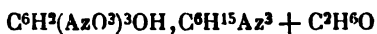
M. DELÉPINE a observé que l'aldéhydate d'ammoniaque, perd dans le vide au-dessus de l'ac. sulfurique, les éléments de l'eau et donne l'éthylidène-imine jusqu'ici inconnue $\text{CH}_3\text{-CH=AzH}$.

Il a fait l'étude thermochimique des deux corps. Il les a aussi étudiés au point de vue de leur poids moléculaire par la cryoscopie

et les densités de vapeur. Les solutions contiennent des polymères $(\text{CH}^3\text{-CH}=\text{AzH}.\text{H}^2\text{O})^3$ et $(\text{CH}^3\text{-CH}=\text{AzH})^3$ ou 4, alors que les vapeurs à une température suffisamment élevée contiennent



Comme preuves de la polymérie il a préparé un picrate



et rappelé des expériences anciennes laissées sans interprétation parce qu'on ne soupçonnait pas l'existence de cette polymérie qui les explique aisément. M. Delépine a d'ailleurs répété et confirmé quelques-unes de ces expériences.

MM. WYROUBOFF et VERNEUIL constatent que leurs recherches sur la purification et le poids atomique du cérium ont exercé une heureuse influence sur la solution de la question de l'identité du cérium. La note récemment publiée par M. Boudouard infirme en effet les résultats obtenus par M. Schutzenberger qui avait donné pour le poids atomique des divers cériums qu'il avait cru trouver, des nombres variant de 85 à 104 et présentant ainsi un écart de 18 0/0. M. Boudouard, qui a éliminé la thorine arrive aux chiffres de 88,6-93,3 ne présentant plus qu'un écart de 5 0/0. Il est certain qu'en poursuivant son travail de purification et surtout en perfectionnant ses méthodes de détermination du poids atomique, M. Boudouard arrivera au chiffre invariable de 92,7 qu'ils ont indiqué et qu'ils considèrent comme très approché de la vérité. Ils pensent que les déterminations de M. Boudouard ne présentent pas un degré suffisant d'exactitude et indiquent entre autres le cas où avec un cérium à poids atomique de 91,8 il a obtenu une cristallisation à poids atomique de 93,8 et une eau-mère à poids atomique de 92,2; les deux chiffres étant supérieurs au chiffre primitif. Ils citent aussi ce fait insolite, que dans les fractionnements, le poids atomique des eaux-mères est tantôt supérieur, tantôt inférieur au poids des cristaux. MM. Wyrouboff et Verneuil montrent enfin que l'eau oxygénée précipite intégralement l'acétate de cérium et que dès lors le procédé de fractionnement que M. Boudouard a fondé sur la précipitation partielle ne peut s'expliquer que par une erreur d'observation ou de notables quantités de terres étrangères mélangées à ses produits.

M. PONSOT présente un mémoire sur le résultat de ses recherches osmotiques sur les solutions de sucre. Il signale les nouveaux

résultats de M. Raoult sur l'établissement du point de congélation des solutions de sucre : ces résultats sont très concordants avec ceux de M. Ponsot.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

N° 213. — Sur la préparation et les propriétés des borures de calcium, de strontium et de baryum ; par MM. MOISSAN et P. WILLIAM.

Les borures de calcium, de strontium et de baryum n'ont pas été obtenus jusqu'ici. L'un de nous a indiqué un procédé de préparation qui permet d'obtenir en grande quantité et bien cristallisés les borures de fer, de nickel et de cobalt, ainsi que le borure de carbone (1). Nous avons pensé qu'il était utile de poursuivre cette étude des borures alcalino-terreux pour reconnaître si leurs propriétés étaient voisines de celles des carbures alcalino-terreux, si facilement décomposables par l'eau avec production d'acétylène pur.

Formation des borures alcalino-terreux. — Nous avons chauffé au four électrique, dans un tube de charbon fermé à l'une de ses extrémités, un mélange intime de bore pur (10 gr.) et de chaux vive (50 gr.). L'expérience a duré sept minutes avec un courant de 900 ampères et 45 volts. Après refroidissement, il restait dans le tube une masse fondue, cassante, assez dure et sans aspect cristallin. Cette matière est lentement attaquée par l'eau et se dissout presque complètement dans l'acide chlorhydrique en abandonnant un faible résidu. Ce dernier, examiné au microscope, renferme du graphite et des cristaux rectangulaires et cubiques jaunes, en lames minces, de couleur foncée dès qu'ils sont un peu volumineux. La partie cristalline, inattaquable par l'acide chlorhydrique, se détruit rapidement dans l'acide azotique et ne renferme que du calcium et du bore.

Le rendement étant très faible, nous avons songé alors à modifier cette réaction. On a chauffé, au four électrique, un mélange de carbure de calcium (10 gr.) et de bore pur (1 gr.). Dans ces condi-

(1) H. MOISSAN, Étude sur quelques borures (*Ann. Chim. Phys.*, 7^e série, t. 9, p. 284).

tions, le bore ne paraît pas déplacer le carbone du carbure de calcium ; il se produit bien une petite quantité de borure de calcium, mais la formation paraît en être due plutôt à un phénomène de dissociation qu'à une réaction nette du bore sur le carbure. Il en a été de même dans l'action du charbon de sucre sur le borate de calcium ou dans l'action du carbure de calcium sur le borate du même métal, à la température du four électrique. Pour que le rendement augmente, il faut produire le bore au sein même du mélange, et l'on peut y arriver de la façon suivante.

Préparation du borure de calcium. — On fait un mélange de 1,000 grammes de borate de calcium bien sec, 680 grammes d'aluminium pur en copeaux et 200 grammes de charbon de sucre finement pulvérisé. Ces substances étant desséchées avec soin et le borate de calcium étant intimement mélangé au charbon, puis additionné des fragments d'aluminium, on chauffe le tout au four électrique dans un creuset de charbon pendant sept minutes (900 ampères et 45 volts). La quantité d'aluminium a été choisie de façon à être suffisante pour produire la réduction complète du borate de calcium. L'addition de carbone a pour but d'empêcher la formation d'alumine qu'il est ensuite difficile de séparer du borure de calcium. Une partie de l'aluminium se trouvera, après l'expérience, sous forme de carbure, facilement décomposable par l'eau et par l'acide chlorhydrique étendu.

La durée et la régularité de la chauffe ont une influence très grande sur le rendement en borure de calcium.

Les culots fondus que l'on obtient après refroidissement de la masse sont homogènes et présentent une cassure cristalline d'apparence métallique. On les concasse en menus fragments et on les traite par l'acide chlorhydrique étendu jusqu'à ce que ce dernier n'agisse plus sur le résidu. Pendant cette opération, il se dégage une grande quantité de gaz à odeur très désagréable, contenant de l'hydrogène, de l'acétylène, du méthane et de l'hydrogène boré. Le résidu est traité par l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, puis lavé à l'eau. La matière qui reste, après ces différents traitements, est formée en grande partie de cristaux de borure de calcium, et en petite quantité d'une matière organique plus légère qui a pris naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le culot primitif.

A cause de sa faible densité, il est facile de séparer ce composé organique par lévigation. Le résidu est épuisé ensuite par l'éther et par du toluène. Ces liquides prennent une coloration intense et enlèvent une nouvelle matière organique que l'on peut ensuite

isoler par évaporation du dissolvant. C'est une substance brune, résineuse, se nitrant facilement par l'acide azotique fumant en fournissant un dérivé de couleur jaune, soluble dans l'éther. Nous poursuivons l'étude de ce composé.

Après des lavages répétés au toluène et à l'éther, le borure de calcium est traité par l'acide fluorhydrique à chaud. On lave à l'eau et, après dessiccation, on lave à l'éther jusqu'à ce que ce dernier ne se colore plus. La poudre cristalline ainsi obtenue est épuisée par l'eau, puis par l'alcool, et enfin séchée dans le vide.

Cette poudre cristalline n'est pas absolument pure ; elle renferme encore une très petite quantité de graphite et un peu de borure de carbone.

Propriétés physiques. — Le borure de calcium se présente sous la forme d'une poudre noire brillante et cristalline. Examinée au microscope, elle est formée de petits cristaux rectangulaires ou cubiques, transparents et de couleur jaunâtre lorsqu'ils sont très minces. Ce composé raye le cristal de roche avec facilité. Sa dureté est assez grande pour rayer même le rubis. Sa densité à $+15^{\circ}$ est de 2,33. Chauffé au four électrique, il fond en une masse homogène à cassure cristalline.

Propriétés chimiques. — Le borure de calcium, chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène sec, n'est pas altéré.

Le fluor l'attaque à froid avec incandescence. Le chlore réagit au rouge ; il se produit un grand dégagement de chaleur et il se forme du chlorure de calcium et du chlorure de bore. A la même température, le brome et l'iode l'attaquent, mais plus lentement.

Chauffé en présence de l'air, il ne brûle qu'au rouge vif. La vapeur de soufre réagit à peu près dans les mêmes conditions.

Le borure de calcium n'est pas décomposable dans un courant d'azote à 1000° .

Ce borure est sans action sur l'eau à la température ordinaire. On voit donc qu'il est bien différent du carbure de calcium.

On peut le maintenir dans l'eau sous pression jusqu'à une température de 250° sans qu'il y ait réaction.

Même au-dessus de ce point, dans un courant de gaz vapeur d'eau, l'attaque est très lente. La couche de chaux et d'acide borique qui se produit empêche la décomposition d'être rapide. A la température de ramollissement du verre, le dégagement d'hydrogène est lent ; pour obtenir une quantité de gaz plus grande, il faut chauffer vers 100° .

Nous avons fait remarquer précédemment que l'on pouvait fondre le borure de calcium au four électrique. Nous devons ajouter

que la masse fondue, dans ces conditions, est attaquée par l'eau avec dégagement d'hydrogène et sans formation d'acétylène. Cette expérience semble indiquer l'existence d'un autre borure de calcium moins riche en bore et décomposable par l'eau.

Les hydracides gazeux attaquent lentement le borure de calcium au rouge sombre. A la température de ramollissement du verre, le gaz ammoniac est sans action. Les solutions d'hydracides n'attaquent pas le borure de calcium. Il en est de même de l'acide sulfurique étendu, tandis que l'acide concentré produit un dégagement d'acide sulfureux. L'acide nitrique étendu ou concentré attaque très énergiquement le borure de calcium.

Les oxydants, tels que l'oxyde de plomb ou l'azotate de potassium au rouge, l'attaquent avec violence. L'eau de brome ou un mélange de chlorate de potassium et d'acide chlorhydrique le détruisent avec lenteur. Au contraire, le carbonate de potassium, le bisulfate et la potasse fondue réagissent au rouge avec énergie.

Analyse. — Le borure de calcium est attaqué par l'acide azotique dans l'appareil même où doit s'effectuer le dosage du bore (1).

Cette analyse se fait par la méthode de Gooch (2) et au moyen de l'appareil que l'un de nous a décrit dans une précédente communication.

Après entraînement de l'acide borique par l'alcool méthylique, le calcium est dosé dans le résidu par précipitation sous forme d'oxalate, puis pesé à l'état d'oxyde.

Pour doser la petite quantité de carbone que notre composé renfermait comme impureté, on attaquait la substance par le chlore bien pur ; le résidu, lavé pour éliminer le chlorure de calcium, était jeté sur un filtre d'amiante, puis brûlé dans l'oxygène. L'acide carbonique formé était recueilli dans des tubes à potasse pesés au préalable.

Enfin, le résidu insoluble dans l'acide azotique était lavé, séché à 110° et pesé. Il était formé de petits cristaux de borure de carbone CBo⁶.

Nous avons obtenu ainsi les chiffres suivants :

	I.	II.
Calcium	36.22	36.03
Bore.....	57.43	57.30
Carbone	2.66	2.82
Insolubles	1.21	1.02

(1) H. MOISSAN, Sur le dosage du bore (*C. R.*, t. 116, p. 1067).

(2) Dosage de l'acide borique (*Am. chem. Journ.*, 1887, t. 9, p. 23).

En ramenant les chiffres du calcium et du bore à 100 parties de carbone pur, on obtient : calcium, 38,66 et 38,00 ; bore, 61,33 et 61,39. Ce qui s'éloigne peu de la formule théorique : calcium, 37,86, et bore, 62,14, pour la formule CaBo^6 .

Borure de strontium. — Le borure de strontium a été préparé de la même manière que le borure de calcium, en partant d'un mélange de borate de strontium, d'aluminium et de charbon. Ce composé peut être obtenu dans un grand état de pureté à cause de sa densité élevée. Elle nous a permis d'éliminer, au moyen du bromoforme, la majeure partie des impuretés qui accompagnaient le borure de strontium.

Propriétés physiques. — Le borure de strontium se présente sous l'aspect d'une poudre noire formée de petits cristaux. Ces derniers, examinés au microscope, sont transparents lorsqu'ils sont assez minces ; ils possèdent une coloration brun rougeâtre. Ces cristaux sont plus grands que ceux du borure de calcium ; ils rayent aussi le cristal de roche avec facilité. Leur densité à $+ 15^\circ$ est de 3,28.

Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques de ce composé sont comparables à celles du borure de calcium ; seulement il ne prend pas feu à froid dans le fluor et il faut chauffer légèrement pour amorcer la réaction.

Analyse. — Les procédés d'analyse ont été les mêmes que précédemment. Nous avons obtenu les chiffres suivants :

	I.	II.	Théorie pour Bo^6Sr .
Strontium.....	56.33	56.56	57.10
Bore	43.38	43.00	42.90
Carbone	0.67	0.63	"
Insolubles.....	traces	traces	"

Borure de baryum. — La méthode que nous avons décrite précédemment nous a permis d'obtenir le composé correspondant de baryum. Il se prépare, du reste, plus facilement que les deux autres. Les rendements sont supérieurs et la purification en est beaucoup plus complète à cause de sa densité élevée.

Propriétés. — Le borure de baryum a le même aspect que les deux autres borures alcalino-terreux ; ses cristaux, bien que petits, sont très réguliers ; sa densité à $+ 15^\circ$ est de 4,36 et ses propriétés chimiques sont identiques à celles des borures de calcium et de strontium. Sa densité est assez grande ; il raye le rubis et le cristal

de roche, mais n'a pas d'action sur le diamant. L'analyse a donné les chiffres suivants :

	I.	II.	Théorie pour Bo ⁶ Ba.
Baryum	37.20	67.09	67.57
Bore	32.25	32.28	32.43
Carbone	0.29	0.31	"
Insolubles	traces	traces	"

Conclusions. — Les trois métaux alcalino-terreux : calcium, baryum et strontium, fournissent avec le bore des composés de formules Bo⁶R. Cette formule est identique à celle des azotures de Curtius. Ces combinaisons sont parfaitement cristallisées ; elles rayent le rubis, possèdent une grande stabilité, ne décomposent pas l'eau froide comme les carbures et sont détruites par les oxydants. Elles ne sont donc point comparables, comme composition et comme propriétés, aux carbures et aux siliciures alcalino-terreux.

N° 214. — Application de la méthode de MM. Friedel et Crafts à la préparation des acétones et des aldéhydes aromatiques ; par M. L. BOUVEAULT.

J'ai lu avec beaucoup d'intérêt un tout récent mémoire de M. Verley [*Bull.* (3), t. 17, p. 906], confirmant les résultats que j'ai obtenus dans l'action du cymène sur le chlorure d'éthylalyle et l'explication que j'en ai donnée [*Bull.* (3), t. 17, p. 365]. Ce travail, objet d'une note préliminaire aux *Comptes-rendus de l'Académie des sciences* (t. 122, p. 1543), vient de paraître au complet dans le *Bulletin* (t. 17, p. 941).

Je relèverai cependant, dans le mémoire de M. Verley, une inexactitude peut-être due à un lapsus. Le cymylglyoxylate d'éthyle bout, non pas à 130-132° sous 21 mm., mais à 180° sous 10 mm. ; je n'ai pas déterminé son point d'ébullition à la pression ordinaire, mais il est certainement bien supérieur à 237°, à moins que le corps ne se décompose totalement à cette température.

J'ajouterai que je ne partage pas l'opinion de M. Verley relativement à l'avantage de l'emploi du vide dans la préparation des homologues de l'acétophénone. Ce qui suit en donnera la raison.

En novembre 1894, à propos d'un travail que nous voulions faire, M. Barbier et moi, et qui a été abandonné, j'ai eu l'occasion de préparer un certain nombre de ces acétones, notamment l'acétophénone, le p.-acétyltoluène, l'acétyl-m.-xylène, l'isovalérylbenzène,

l'acétylecymène, le propionylecymène, le butyrylecymène, l'acétylanisol, le butyrylanisol, l'acétylvératrol et l'acétylthymate de méthyle.

J'ai toujours opéré de la même manière. J'introduisais dans un ballon une molécule de l'hydrocarbure ou de l'éther de phénol et une molécule de chlorure d'aluminium AlCl_3 ; je faisais ensuite tomber goutte à goutte, dans le mélange, un peu moins d'une molécule de chlorure d'acide. La réaction se faisait spontanément, on chauffait ensuite légèrement pour la terminer. L'emploi du sulfure de carbone a pu être évité, à condition d'introduire goutte à goutte le chlorure d'acide. Le contenu du ballon est ensuite versé dans l'eau froide, lavé à l'acide chlorhydrique étendu, décanté et rectifié sous pression réduite. J'ai toujours obtenu de très bons rendements, oscillant autour de 80 0/0; dans les cas de l'acétophénone, j'ai dépassé 90 0/0; il se faisait si peu de résines que le produit brut, versé dans l'eau a cristallisé entièrement à une température notablement supérieure à 0°.

Je n'ai rien publié à ce sujet parce que le mode opératoire que je viens de décrire ne m'a pas semblé suffisamment différent de celui suivi par MM. A. Claus et R. Wollner [*D. ch. G.*, t. 18, p. 1856; *Bull.* (2), t. 46, p. 377], qui, d'ailleurs, ont eu des rendements très convenables, bien supérieurs à ceux dont parle M. Verley, à propos de la crésylméthylcétone.

La conviction que cette réaction doit être faite à chaud a fait échouer, dans ces préparations si aisées, un certain nombre de chimistes; le résultat est déplorable surtout si, au lieu d'un hydrocarbure, on emploie un éther de phénol, que le chlorure d'aluminium décompose à chaud, comme l'a montré M. Gattermann. J'ai lu tout récemment qu'un auteur n'avait pas réussi à préparer l'acétylvératrol par la réaction du chlorure d'acétyle sur le vératrol, réaction qui se fait parfaitement dans les conditions que j'ai indiquées (dans ce cas, il est bon d'ajouter une certaine quantité de sulfure de carbone). L'acétylvératrol obtenu est identique à celui provenant de la méthylation de l'acétovanillone; il fond à 49-50° et bout à 205° sous 10 cm.; Keitzel indique 48-49° [*D. ch. G.*, t. 14, p. 2864; *Bull.* (3), t. 8, p. 593].

Depuis mes expériences, j'ai vu M. Rousset préparer les acétones de la naphthaline en suivant exactement le même procédé et ayant toujours de très bons rendements, sauf dans le cas de l'acétylnaphthalène, dont la formation est accompagnée de celle de résines abondantes; on obtient encore cependant 42 0/0 [L. Rousset, *Bull.* (3), t. 15, p. 59; *Thèse de Lyon*, p. 15]. Je signale cette

expérience à M. Verley. Elle fournira un solide appoint à ses idées s'il réussit, par l'emploi du vide, à en améliorer le rendement. La préparation de l'acétophénone, que j'ai décrite, doit plutôt faire croire qu'il l'affaiblit, puisque le rendement que j'obtiens est supérieur à celui auquel est arrivé M. Verley. Je me garderai d'ailleurs d'une semblable affirmation au sujet d'une expérience que je n'ai pas faite, j'ajouterai cependant la remarque suivante. Ce qui, dans l'acétylation du benzène, empêche le rendement d'être théorique, c'est qu'une certaine quantité de chlorure d'acétyle est entraînée mécaniquement par le gaz acide chlorhydrique, comme il est aisé de le constater; or, cet inconvénient ne peut qu'être augmenté par l'emploi du vide.

Avec le chlorure d'éthylloxalyle et le cymène, l'emploi du vide ne me semble pas avoir bien réussi à M. Verley, car il n'obtient que 20 0/0, tandis que mes expériences m'ont fourni environ 50 0/0; de plus, à en juger par les constantes qu'il lui donne, le cymylglyoxylate obtenu par lui ne doit pas être très pur.

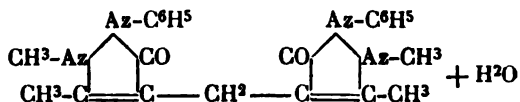
Pour ce qui est de la nouvelle méthode proposée par cet auteur pour la préparation des acides glyoxyliques, je doute qu'elle soit, en général, plus avantageuse que celle que j'ai donnée. La préparation du chlorure d'éthylloxalyle est très désagréable à faire au laboratoire, mais, bien conduite, elle peut donner jusqu'à 80 0/0 de rendement; faite en grand, dans des appareils étanches, elle fournirait ce réactif à un prix très abordable qui ne dépasserait pas 30 fr. le kilo.

Cependant, dans le cas particulier du cymène, la méthode de M. Verley doit avoir l'avantage parce que l'acétylation du cymène se fait bien plus avantageusement que la préparation de l'éther cymylglyoxylique; mais je crains que les acides glyoxyliques et, par suite, les aldéhydes de M. Verley, ne soient quelque peu bromés dans le noyau, comme est chlorée l'aldéhyde benzylique du chlorure de benzyle, fait qui nuit beaucoup à son emploi en parfumerie. Ce qui me fait croire à la présence du brome, c'est l'odeur désagréable que M. Verley attribue à l'aldéhyde dérivée du cymène. Celle que j'ai préparée possède, au contraire, une odeur agréable qui rappelle à la fois le cymène et l'aldéhyde benzylique.

**N° 245. — De la nature des combinaisons de l'antipyrine
avec les aldéhydes; par M. G. PATEIN**

Knorr avait montré que l'*antipyrine* est susceptible de donner,

avec les *aldéhydes formique, éthylique, benzylique et salicylique*, des combinaisons telles que :



Pour les obtenir (A. Schufran, *D. ch. G.*, t. 28, p. 1180), on chauffe en tubes scellés pendant 8 h. à 120°, l'*antipyrine*, l'*aldéhyde* et de l'*eau*; après refroidissement, il se sépare une masse cristalline qu'on purifie par dissolution dans l'alcool méthylique absolu et chaud; ces combinaisons se comportent comme des bases donnant des sels avec les acides.

D'autre part, on a décrit, sous le nom de *formopyrine*, un corps obtenu par union directe à froid de l'*aldéhyde formique* et de l'*antipyrine* et dont la constitution serait analogue à celle de *monochloralantipyrine*, c'est-à-dire qu'il résulterait de l'union *sans élimination d'eau*, d'une molécule d'*antipyrine* et d'une molécule de formol.

J'ai cherché : 1° si réellement l'*antipyrine* donnait, avec l'*aldéhyde formique* en particulier et les *aldéhydes* en général, deux genres de combinaisons; 2° si le chloral était aussi capable de donner deux genres de combinaisons.

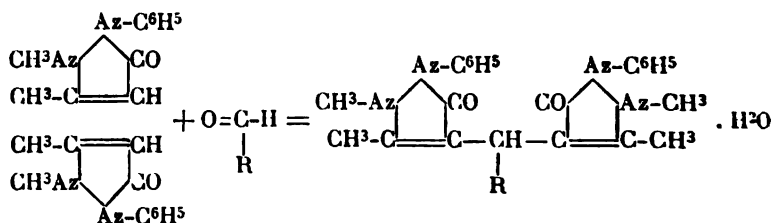
Je me suis d'abord assuré que le corps auquel on a donné le nom de *formopyrine* et qui est constitué par les cristaux qui se séparent au bout de quelques jours, lorsqu'on a mélangé à froid deux solutions d'*antipyrine* et de formol, est identique à celui qui a été obtenu en tubes scellés et qui a été décrit par Knorr. En effet, le point de fusion est bien 177°; quand on atteint 156°, il y a bien fusion, mais en même temps perte de l'eau de cristallisation; le corps anhydre a un aspect vitreux et, après pulvérisation, fond à la température indiquée par Knorr. L'analyse du *chlorhydrate* conduit à la même conclusion :

Dosage de HCl. — 1° Par pesée : matière 0^{gr},5155 — AgCl, 0^{gr},296 — d'où Cl, 14.20 0/0 et HCl, 14.60 0/0; — 2° dosage acidimétrique : HCl, 15,520/0 — théorie p^r CH³ < $\begin{array}{c} \text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O} \\ \text{C}^{11}\text{H}^{11}\text{Az}^2\text{O} \end{array}$. 2HCl + H²O HCl, 15.25 0/0.

J'ai cherché ensuite s'il n'existait pas un moyen plus simple et général de préparer les combinaisons de l'*antipyrine* avec les *aldéhydes*, et je me suis arrêté au suivant qui donne un rendement théorique. On mélange avec de l'eau *une* molécule d'*aldéhyde* et *deux* molécules d'*antipyrine*, puis on ajoute de l'acide chlorhy-

drique jusqu'à dissolution parfaite ; au bout de quelques heures, le tout se prend en masse cristalline de chlorhydrate ; on alcalinise par l'ammoniaque étendue et on filtre à la trompe ; le produit peut être purifié par cristallisation dans l'alcool à 50° centésimaux bouillant. J'ai obtenu de cette façon des combinaisons de l'antipyrine avec les aldéhydes *formique, éthylique, benzylique, salicylique et paroxybenzoïque*.

Ces composés se comportent comme des bases, et les premiers termes de la série donnent des sels en se combinant à *deux* molécules d'*acide monobasique* ; l'acide azotique semblerait faire exception, mais cela tient à ce que l'azotate se dissocie facilement dans l'eau ; une autre particularité des azotates est, pour certains, leur faible solubilité en présence d'acide azotique. Dans ces combinaisons, l'antipyrine a conservé un certain nombre de ses propriétés, entre autres celle de donner une coloration rouge avec le perchlorure de fer. Quant à la fonction aldéhydique, elle a été détruite et ces composés ne réduisent pas la liqueur de Fehling à l'ébullition. La réaction qui leur donne naissance est la suivante :



On peut donc considérer tous ces corps comme des dérivés du *méthane* ; c'est pourquoi j'appelle le premier terme correspondant à l'aldéhyde formique : *diantipyrineméthane* ; l'homologue supérieur sera le *méthyl-diantipyrineméthane*, et ainsi de suite : *phényl-diantipyrineméthane* pour la combinaison de l'*aldéhyde benzoïque*, etc. Ils sont tous insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, solubles dans l'alcool et le chloroforme ; le meilleur dissolvant est l'alcool porté à l'ébullition.

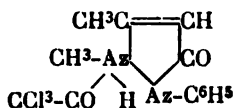
Pour voir si le *chloral* pouvait se comporter comme les aldéhydes et donner la combinaison



j'ai suivi le procédé général que j'ai indiqué plus haut ; j'ai dissous 12 grammes d'hydrate de chloral dans 12 grammes d'eau et 27 grammes d'antipyrine dans 27 grammes d'eau, puis mélangé

les deux solutions et ajouté 5 grammes d'acide chlorhydrique ; au bout de 24 heures, j'ai neutralisé par l'ammoniaque ; il s'est formé un liquide huileux que j'ai séparé et une couche aqueuse : celle-ci contenait 13 grammes d'antipyrine, soit la moitié, qui n'était pas entrée en combinaison. Quant au liquide huileux, il a cristallisé presque entièrement ; le point de fusion 66-68° et la proportion de chlore sont celles du *monochloralantipyrine*. Le chloral et l'antipyrine ne se combinent donc que de la manière indiquée par Béhal et Choay.

Dans une autre série d'expériences, j'ai remplacé HCl par SO_4H^2 , en opérant de la façon suivante : le mélange de chloral et d'antipyrine était placé dans un ballon avec 5 à 6 fois leur poids d'acide sulfurique à 66° et maintenu au bain-marie à 100° pendant 2 à 3 heures. Après refroidissement, le liquide était versé dans environ 1 litre 1/2 d'eau froide, puis on neutralisait par l'ammoniaque : il se sépare des cristaux qui sont purifiés par cristallisation dans l'alcool à 95° bouillant ; le point de fusion de ces cristaux est 186-188° ; ils possèdent les propriétés et la composition de la *déhydrochloralantipyrine* :



c'est-à-dire que l'acide sulfurique n'agit que comme déshydratant et qu'on obtient une combinaison *molécule à molécule d'antipyrine* et de *chloral anhydre*.

J'ai cherché à combiner le *diantipyrineméthane* et le *méthyl-diantipyrineméthane* avec l'*hydrate de chloral* et les *phénols* (résorcine, hydroquinone, pyrocatechine) ; mais la combinaison ne s'est jamais effectuée, et par cristallisation dans l'alcool à 50° centésimaux bouillant, j'ai toujours obtenu l'antipyrineméthane d'un côté et le chloral ou le phénol de l'autre. Il n'en est pas de même en opérant dans l'acide sulfurique à 100° ; avec la résorcine, j'ai obtenu des cristaux fondant à 220-222° ; je décrirai ces corps dans une prochaine note.

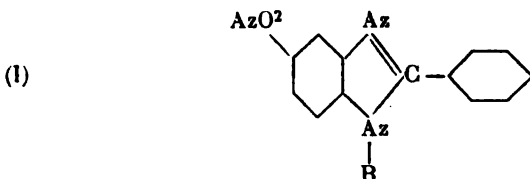
On voit en somme que les aldéhydes se combinent à l'antipyrine dans la proportion d'une molécule d'aldéhyde pour deux d'antipyrine ; ce mode de combinaison est le seul et l'union se fait toujours par le *carbone*, jamais par l'*azote*. Il n'en est plus de même avec les dérivés chlorés, et le *chloral* ne peut s'unir à l'antipyrine que par l'*azote*.

Dans ces combinaisons qui sont de véritables dérivés de mé-

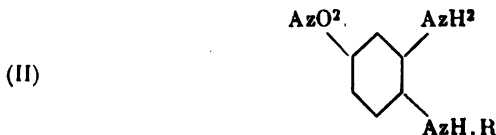
thane, l'azote de l'antipyrine uni au méthyle, a perdu la faculté de s'unir à l'hydrate de chloral et aux phénols.

N° 216. — Action du chlorure de benzoyle-p.-nitré sur les orthodiamines monosubstituées; par M. F. MUTTELET.

J'ai décrit précédemment (*Bull. Soc. chim.*, t. 17, p. 865), la préparation de composés, que l'on peut considérer comme des amidines nitrées répondant à la formule générale :

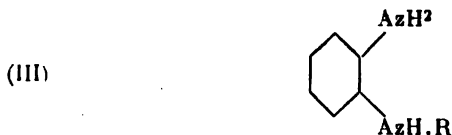


par l'action d'un excès de chlorure de benzoyle, à 220° sur les orthodiamines du genre

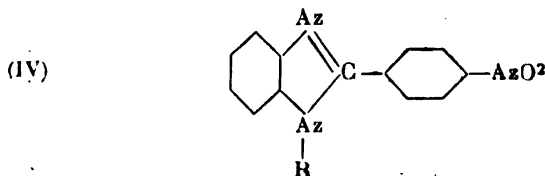


où R est un radical gras ou aromatique.

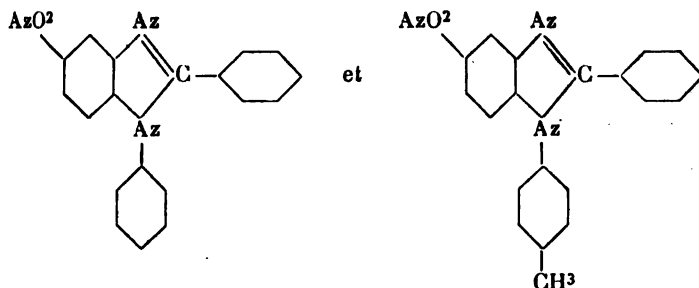
En remplaçant dans cette réaction : d'une part, le chlorure de benzoyle par son dérivé p.-nitré ; d'autre part, les orthodiamines nitrées par les orthodiamines elles-mêmes.



j'ai obtenu les isomères produits (I), isomères de constitution.

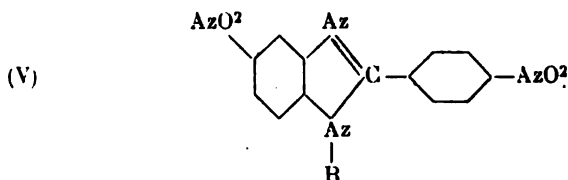


Dans le même mémoire, j'ai indiqué que, par nitration des amidines nitrées



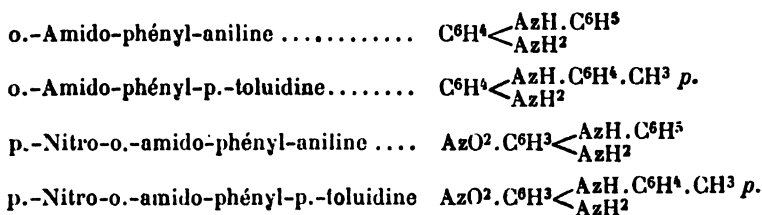
on obtient des amidines dinitrées dans lesquelles la position du deuxième groupe (AzO^2) est indéterminée.

L'action du chlorure de benzoyle p.-nitré sur les orthodiamines de formule (II) fournit des amidines dinitrées de constitution connue.



Dans ce qui suit, je décrirai :

1° L'action du chlorure de benzoyle p.-nitré, en excès, à chaud, sur les orthodiamines suivantes :



2° Les propriétés de chacune des nouvelles nitro-amidines.

I. — PRÉPARATION DES NITRO-AMIDINES.

L'orthodiamine (1 p.) est broyée avec du chlorure de benzoyle-

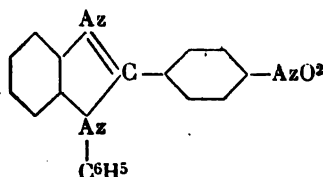
p.-nitré (2 p.) et le mélange chauffé d'abord à 100° jusqu'à cessation de dégagement gazeux. La masse est alors jaunâtre et solide. Si on élève la température, on constate que vers 180-190° (ext.) la masse commence à fondre ; en même temps de l'acide chlorhydrique se dégage, et la partie supérieure du ballon se recouvre d'un sublimé de longues aiguilles brillantes. Le thermomètre plongé dans l'huile marque 210-215°, température que l'on maintient jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique. On laisse refroidir. L'intérieur du ballon est occupé : à la partie supérieure par le sublimé d'aiguilles blanches ; à la partie inférieure, par une masse solide jaune brun. On sépare les deux produits en coupant le ballon.

Le sublimé est soluble dans les liquides alcalins et fond à 238°. C'est de l'acide p.-nitrobenzoïque.

La masse solide est pulvérisée et chauffée au bain-marie avec une solution de carbonate de soude. Quand toute effervescence a cessé, on filtre, lave à l'eau chaude, jusqu'à neutralité. Le produit insoluble est séché à 100°, puis cristallisé dans le solvant approprié.

II. — PROPRIÉTÉS DES NITRO-AMIDINES.

1° Phényl-amidine-mononitrée.

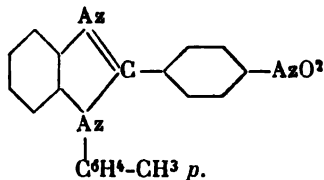


Le produit, après traitement au carbonate de soude, est une poudre jaune fondant à 168-172°. Cette poudre est reprise par l'alcool bouillant, d'où elle se dépose, par refroidissement, en longues aiguilles fondant à 174° après dessiccation dans le vide sur l'acide sulfurique.

Ces aiguilles, séchées à 100°, ne perdent pas de poids. Soumises à l'analyse, elles donnent les résultats suivants :

Trouvé : C, 72,57 ; H, 4,48 ; calculé pour : $\text{C}^6\text{H}^5 \begin{matrix} \text{Az} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \end{matrix} \text{C}^6\text{H}^4\text{AzO}_2$

C, 72,84 ; H, 4,12.

2° *p*.-tolyl-amidine-mononitrée.

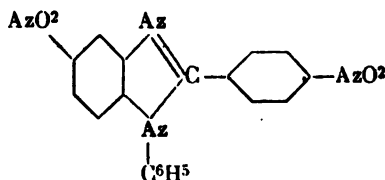
Le produit débarrassé de l'acide *p*.-nitrobenzoïque fond à 174-175°. Cristallisé dans l'alcool bouillant, il se présente en petites aiguilles jaunes brillantes, fondant à 176°.

L'analyse, conduite sur le produit séché à 100°, donne les résultats suivants :

Trouvé : C, 73,12; H, 5,06; calculé pour : $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \text{AzO}^2$
 $\quad \quad \quad \text{C}^6\text{H}^3 \cdot \text{CH}^3$

C, 72,94; H, 4,55.

3° Phényl-amidine-dinitrée.

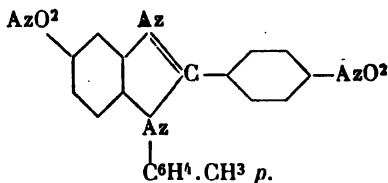


Le produit brut, après dessiccation à 100°, fond à 200-205°. Il est à peine soluble dans l'alcool bouillant; assez facilement dans le benzène bouillant, d'où il se sépare par refroidissement en cristaux lamellaires qui fondent à 195-205° après s'être effleuris.

Séchées à 100°, ces lamelles éprouvent une perte de poids de 17,08 0/0 qui correspond très sensiblement à la perte de 17,80 0/0 calculée pour une molécule de benzène. Après cette dessiccation à 100-105°, on trouve les résultats suivants à la combustion :

Trouvé : C, 64,19; H, 4,01; calc. pour : $\text{AzO}^2 \text{C}^6\text{H}^3 \begin{smallmatrix} \text{Az} \\ \text{Az} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{C}^6\text{H}^4 \text{AzO}^2$
 $\quad \quad \quad \text{C}^6\text{H}^5$

C, 63,33; H, 3,33.

4° *p*-tolyl-amidine-dinitrée.

Comme son homologue inférieur, ce produit est à peine soluble dans l'alcool bouillant, mais facilement dans le benzène chaud, d'où il se dépose en écailles brillantes jaunes fondant à 250°. Ces écailles ne perdent pas de poids à 100° et après cette dessiccation donnent, à l'analyse, les résultats suivants :

Trouvé : C, 65,25; H, 4,13; calc. pour : $\text{AzO}_2\text{C}_6\text{H}_3\begin{matrix} \text{Az} \\ \text{Az} \end{matrix}\text{C}_6\text{H}_4\text{AzO}_2$
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (p.)

C, 64,17; H, 3,74.

L'étude de ce genre de composés continue, en particulier, celle des produits de réduction.

(Travail fait au laboratoire de technologie de l'École municipale de physique et de chimie de Paris.)

N° 217. — Les saccharéines. Réponse à M. Sisley;
par MM. P. MONNET et J. KOETSCHET.

Dans un précédent numéro du *Bulletin* (1897, p.821) M. Sisley fait une réclamation de priorité pour la préparation de colorants dérivés de la saccharine décrits par nous dans la même publication (p. 690).

La *Chimie des matières colorantes artificielles*, ouvrage publié par MM. Seyewetz et Sisley, fait en effet mention de colorants obtenus par l'action de la saccharine sur la résorcine en présence d'un excès d'acide sulfurique. Cette citation, qui nous avait échappé et qui est d'ailleurs très sommaire, est datée du 30 juin 1896 alors que les dépôts à la chambre des prud'hommes de Lyon indiqués dans notre travail sont du 12 août 1889 et du 16 avril 1895. Si M. Sisley a fait des travaux antérieurs non publiés nous devons les ignorer.

Ceci mis à part, nous comprenons d'autant moins la réclamation de M. Sisley que les colorants mentionnés par lui étaient décrits depuis longtemps et que, quoique préparés au moyen de la saccharine, ils n'en sont pas des dérivés. Nous connaissons d'ailleurs à

l'époque de notre article la réaction de Börnstein et si nous ne l'avons pas mentionnée c'est uniquement parce que, ce savant travaillant en présence d'un excès d'acide sulfurique, la réaction ne pouvait avoir lieu entre la saccharine et la résorcine. En effet, la saccharine est décomposée déjà au-dessous de 100° par l'acide sulfurique en acide o.-sulfobenzoïque et ammoniacque. M. Sisley travaillant également en présence d'un excès d'acide sulfurique ne devait obtenir et n'a en effet obtenu que des dérivés de l'acide orthosulfobenzoïque identiques et non pas simplement analogues comme les nôtres aux produits décrits par Remsen; de sorte que la phrase de notre travail citée dans son article « jamais avant nous ce corps (la saccharine) n'a été l'objet de recherches tendant à en faire dériver des matières colorantes analogues aux phtaléines et aux produits obtenus par Remsen, etc. » est parfaitement exacte, même abstraction faite de nos deux dépôts qui priment tout travail sur ce sujet.

Au contraire de ceux obtenus par M. Sisley, nos produits sont des dérivés du sulfimide benzoïque (saccharine), sont entièrement nouveaux et leur intérêt réside justement dans ce groupe $-SO^2AzH-$ qui manque aux colorants décrits dernièrement par M. Sisley.

EXTRAITS DES MÉMOIRES PUBLIÉS EN FRANÇAIS.

Sur le point de fusion des corps organiques; A. P. N. FRANCHIMONT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 126). — De ce long mémoire ne peuvent être extraites que les conclusions suivantes :

1° Le remplacement de deux atomes d'hydrogène, unis à un même atome de carbone, par un atome d'oxygène, provoque une élévation du point de fusion. — 2° Le point de fusion s'élève lorsqu'un atome d'hydrogène est remplacé par un oxhydryle. — 3° Il en est de même pour la substitution d'un atome d'hydrogène par un amidogène et 4° de trois atomes d'hydrogène par un atome d'Az. Il s'abaisse, au contraire, 5° quand un atome d'hydrogène lié à un atome d'oxygène est remplacé par un méthyle; quand, 6° la même substitution est effectuée dans un groupe AzH^2 , ou, 7° sur un atome de carbone.

E. BLAISE.

Sur la volatilité des composés carbonés; Louis HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 218). — Confirmation, tirée des dérivés

fluorés organiques, du fait reconnu par l'auteur que : l'accumulation des radicaux négatifs, en un point des molécules carbonées, augmente leur volatilité.

E. BLAISE.

Action des chlorure et fluorure telluriques sur les hydrides correspondants ; R. METZNER (*C. R.*, t. 125, p. 23 ; 5 juillet 1897). — HCl gazeux passant dans une dissolution de chlorure de tellure dans HCl refroidie à -30° donne de fines aiguilles jaune citron $\text{TeCl}^4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{SH}^2\text{O}$. — HF à 50 0/0 dissout l'acide tellureux ; la liqueur évaporée se prend en masse crist. transparente, on le redissout dans HF et on refroidit à -20° . Le corps qui se forme a pour formule $2\text{TeH}^4 \cdot 3\text{TeO}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. Les eaux-mères de cet oxyfluorure donnent, par refroidissement, de petits crist., plus fusibles que les précédents : $\text{TeF}^4 \cdot \text{TeO}^2 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. — Si, au lieu de faire crist. la liqueur qui fournit l'oxyfluorure précédent, on la sature de HF, il se produit, par un refroidissement énergique, du fluorure de tellure. Le fluorhydrate de fluorure devra vraisemblablement se produire en refroidissant encore davantage une dissolution de fluorure dans HF anhydre.

G. ANDRÉ.

Sur les débuts de la combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène ; BERTHELOT (*C. R.*, t. 125, p. 271 ; 2.8.97). — La variabilité des chiffres obtenus dans la combinaison de l'oxygène avec l'hydrogène à de basses températures et par différents expérimentateurs opérant dans des conditions semblables en apparence, indique l'intervention de causes perturbatrices capables d'amorcer la combinaison tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre et dues à l'influence des parois des vases. L'auteur opère avec deux tubes de verre concentriques scellés séparément à la lampe et contenant, l'intérieur 1 vol. O, l'extérieur 2 vol. H ou sensiblement, volumes en tous cas bien mesurés ; on brise l'ampoule intérieure par de petites secousses et on chauffe au bain d'huile. L'un des deux tubes contient la matière solide dont on veut examiner l'influence sur la combinaison du gaz tonnant. — *Baryte*. A la température ordinaire, action nulle ; de même à 100° et à 182° . A 250° , au bout de 5 heures, 77 0/0 du mélange gazeux ont disparu ; à 280° , 89.2 0/0 au bout de 5 heures ; au bout de 26 heures, la totalité du mélange a disparu. L'analyse du mélange gazeux dans chacune de ces expériences montre que l'oxygène est d'abord absorbé, au moins en partie, par BaO ; le bioxyde de baryum joue le rôle d'intermédiaire dans la formation de H^2O . Finalement, l'hydrogène réduit à son tour BaO² et la totalité du mélange gazeux disparaît. —

Potasse. Elle fournit des phénomènes analogues : l'oxygène disparaît en proportion plus forte que H par suite de la formation de peroxydes alcalins. On observe les mêmes effets au contact du verre pulvérisé agissant par les alcalis qu'il contient, en présence de très peu d'eau. Si ce liquide est en trop forte proportion on n'observe plus rien, sans doute par suite de la décomposition, des peroxydes. L'influence des oxydes du manganèse contenus dans le verre est aussi à noter.

G. ANDRÉ.

Sur l'hydrolyse du chlorure ferrique ; W. SPRING (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 237). — D'après ce travail, l'eau dissocierait le chlorure ferrique en Cl et chlorure ferreux ; le chlore se combinerait alors à l'hydrogène de l'eau avec formation d'HCl, tandis que l'O mis en liberté donnerait, avec le chlorure ferreux, l'oxychlorure $\text{Fe}^2\text{O}^32\text{Fe}^2\text{Cl}^6$.

E. BLAISE.

Sur un peroxyazotate d'argent ; E. MULDER (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 57 ; voir *Bull. Soc. Chim.*, t. 15, p. 816). — Le composé $3\text{Ag}^2\text{O}.5\text{O}. \text{AzO}^3\text{Ag}$ peut subir une décomposition lente avec élimination de cinq ou de deux atomes d'oxygène. Dans ce dernier cas, on obtient un résidu auquel l'eau enlève de l'azotate d'argent, tandis que reste insoluble un mélange de Ag^2O^3 et Ag^2O . Cette expérience conduit l'auteur à la formule $3\text{Ag}^2\text{O}^3. \text{AzO}^3\text{Ag}$, le composé AzO^3Ag se dédoublant en O^3 et AzO^3Ag .

E. BLAISE.

Sur les manganimolybdates ; E. PÉCHARD (*C. R.*, t. 125, p. 29 ; 5 juillet 1897). — Le molybdate acide d'ammonique est changé en molybdate double d'ammonique et de manganèse par le mélange de deux dissolutions chaudes du molybdate et d'un sel manganeux. Sur le ppté jaune ainsi obtenu et mis en suspension dans l'eau, on verse peu à peu une dissolution étendue de KMnO^4 ; il se produit une coloration rouge due à la présence d'un manganimolybdate. On peut encore mélanger deux dissolutions chaudes de molybdate acide et de KMnO^4 et réduire ce dernier par une mat. organique, alcool ou aldéhyde. On remplace, dans les préparations, KMnO^4 par l'ac. permanganique pour éviter la présence du potassium qui peut former des sels doubles. Les manganimolybdates sont des sels colorés en rouge plus ou moins foncé ; les sels alcalins sont solubles dans l'eau. Ils se comportent, quand on les chauffe, comme un mélange de molybdate acide et de peroxyde de manganèse. Le sel ammoniacal répond à la formule $8(\text{AzH}^4)^3\text{O}. \text{MnO}^3. 12\text{MoO}^3. 8\text{H}^2\text{O}$; les sels de potassium et de so-

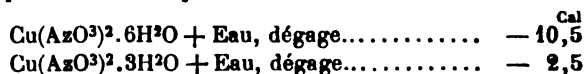
dium ont une formule analogue. En décomposant par SO^4H^2 titré du manganimolybdate barytique, on obtient une liqueur rouge foncé qui, dans le vide, abandonne une masse noire, brillante, à cassure vitreuse, soluble dans l'eau et l'alcool : $\text{MnO}^2.12\text{MoO}^3.10\text{H}^2\text{O}$, décomposable par les alcalis avec mise en liberté de MnO^2 .

Déterminations thermochimiques relatives aux composés cuivriques ; P. SABATIER (*C. R.*, t. 125, p. 301 ; 2.8.97). — L'auteur a dissous dans un excès d'acide dilué (1 éq. = 2 lit.) l'oxyde cuivrique anhydre desséché à 440° , l'hydrate brun $4\text{CuO.H}^2\text{O}$, l'hydrate bleu pâle de Péligot obtenu en précipitant par KOH concentré une solution ammoniacale de sel cuivrique et lavant à l'eau tiède. Sa formule est $\text{Cu}(\text{OH})^2$.

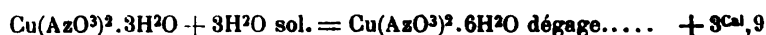
On a pour les chaleurs de neutralisation par les acides dilués :

	OXIDE DRESSÉCHÉ.	HYDRATE BRUN.	HYDRATE BLEU.
	cal		
Acide azotique	16.2	16.4	15.9
— chlorhydrique	16.4	16.6	16.1
— bromhydrique	16.1	16.3	15.8
— sulfurique	19.2	19.4	18.9

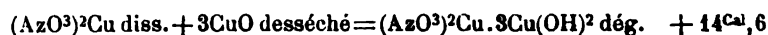
On a pour les deux hydrates du nitrate neutre :



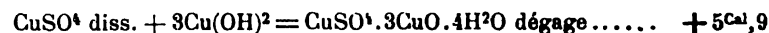
d'où on déduit :



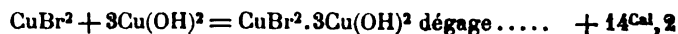
Le *nitrate basique* $(\text{AzO}^3)^2\text{Cu}.3\text{CuO}.3\text{H}^2\text{O}$, amorphe ou cristallisé, dissous dans AzO^3H dilué, fournit + 34 Cal. par molécule de sel, d'où :



Le *sulfate tétracuvrique* $\text{SO}^4\text{Cu}.3\text{CuO}.4\text{H}^2\text{O}$ dissous dans SO^4H^2 dilué, dégage par molécule + 48 cal. D'où :



Le *bromure basique* $\text{CuBr}^2.3\text{Cu}(\text{OH})^2$, dissous dans HBr étendu, fournit + $32^{\text{cal}},4$ par molécule, d'où :



G. ANDRÉ.

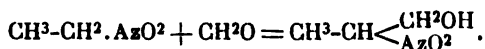
Influence de l'oxyde ferrique sur la production du sulfate de sodium dans la réaction de l'anhydride sulfureux, de l'air et du chlorure de sodium; Jean KRUTWIG (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 173). — Les recherches de l'auteur démontrent que l'oxyde agit comme fixateur d'oxygène, que la transformation de NaCl en SO^4Na^2 dépend de la proportion de Fe^2O^3 et que la température a une influence capitale.

E. BLAISE.

Sur la monochlorhydrine glycérique dérivée de l'alcool allylique; Louis HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 208). — L'auteur a démontré que la fixation de ClOH sur le propylène donne le composé $\text{CH}^3.\text{CHCl}.\text{CH}^2\text{OH}$; en effet, ce dernier, oxydé par l'acide azotique, fournit l'acide α -chloropropionique. Il en conclut, par analogie, que la fixation du même réactif sur l'alcool allylique donne la monochlorhydrine $\text{CH}^2\text{OH}.\text{CHCl}.\text{CH}^2\text{OH}$ et le démontre par la réduction de cette dernière, au moyen de l'amalgame de sodium, en liqueur acide; on obtient ainsi le propylglycol biprimaire.

E. BLAISE.

Sur l'alcool nitropropylique primaire; Louis HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 189). — Cet alcool résulte de la réaction, à molécules égales, du nitréthane sur le méthanal :



La condensation s'effectue en liqueur aqueuse, en présence d'une petite quantité de bicarbonate de potassium. Il se forme, en même temps, un peu de méthyl-2-nitro-2-propanediol-1.3, qui cristallise par refroidissement. Le méthylnitropropanol bout à 120-122° sous 32 mm. Odeur piquante. Soluble dans l'eau; $D_4 = 1,209$. PCl^5 donne le composé $\text{CH}^3\text{-CH} \begin{array}{l} \text{CH}^2\text{Cl} \\ \text{AzO}^2 \end{array}$, Éb. 172-173°. E. BLAISE.

Sur divers alcools nitrés; Louis HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 193). — *3-nitro-1-propanol*. — Il ne se forme pas par action du nitrométhane sur l'oxyde d'éthylène. On le prépare en traitant l'iodo-3-propanol-1 par AzO^2Ag . — Liquide; Éb. 140-145° sous 40 mm. $D_{13} = 1,175$. Ce corps donne, avec l'alcool méthylénopipéridique, la combinaison $\text{CH}^2\text{OH-CH}^2\text{-CH(AzO}^2\text{)-CH}^2\text{-AzC}^6\text{H}^{11}$; aig. f. 70-71°. Le dérivé chloré correspondant au 3-nitro-1-propanol, obtenu par action du 1.3-chloriodopropane sur AzO^2Ag , est liquide; éb. 197°, $D_{20} = 1,267$. L'acétate, préparé d'une manière

analogue, est un liquide insol. dans l'eau; $D_{16} = 1,191$; éb. $140-142^{\circ}$ sous 38 mm.

2-nitro-3-pentanol. — Obtenu par action du propanal sur le nitréthane. Liquide, insol. dans l'eau; $D_{14} = 1,071$; éb. $118-121^{\circ}$ sous 43 mm.

3-nitro-2-pentanol. — Obtenu par action du 1-nitropropane sur l'éthanal. Éb. 112° sous 36 mm.

2-méthyl-4-nitro-3-butanol. — Se prépare en faisant réagir le nitrométhane sur le 2-méthylpropanal; $D_{14} = 1,096$; éb. $120-123^{\circ}$ sous 40 mm.

2-méthyl-3-nitro-4-butanol. — Résulte de l'action du méthanal sur le 2-méthyl-1-nitropropane; $D = 1,0966$. Éb. $138-139^{\circ}$ sous 36 mm.

2-méthyl-5-nitro-4-pentanol. — Obtenu par condensation du nitrométhane avec le 2-méthyl-4-butanol; $D_{14} = 1,025$. Éb. $127-130^{\circ}$ sous 38 mm.

2-méthyl-3-nitro-4-pentanol. — Se forme par action du 2-méthyl-1-nitropropane sur l'éthanal; $D_{15} = 1,0533$. Éb. $110-120^{\circ}$ sous 38 mm.

Il est à remarquer que la densité diminue à mesure que le poids moléculaire augmente.

ALCOOLS HALO-NITRÉS. — *2.2-chloronitro-1-propanol*. — On l'obtient par action du 1.1-chloronitréthane sur le méthanal. Aig. f. $13^{\circ},5$; $D_{14} = 1,370$. Éb. 115° sous 44 mm.

2.2-bromonitro-1-propanol. — Obtenu d'une manière analogue. Aig. f. 42° .

L'auteur n'a pas pu obtenir le 2.2-dinitropropanol-1, le 1.1-dinitroéthane ne se condensant pas avec le méthanal. Le 2.2-iodonitro-1-propanol n'a pas pu être purifié.

E. BLAISE.

Sur les alcools nitrés; Louis HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 250). — La condensation du bromonitrométhane avec le méthanal fournit le 2.2-bromonitropropanediol-1.3. F. 107° . L'auteur espère obtenir, en réduisant ce corps, le 2-aminopropanediol-1.3 et, par suite, la glycérine. Il réclame le droit de continuer seul son travail sur les alcools nitrés et annonce avoir préparé le 2-nitroéthanol-1 ($D_{15} = 1,270$. Éb. $119-120$ sous 35^{mm}) que V. Meyer et R. Demuth n'avaient pu obtenir.

E. BLAISE.

Sur divers composés triméthyléniques; Louis HENRY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 213). — *3-iodo-1-propanol*. — Obtenu par action de NaI sur le dérivé chloré correspondant. Liquide à odeur

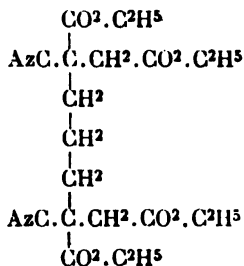
de raifort. $D_{13} = 2,349$. Éb. 115° sous 38 mm., 225° sous 758 mm. L'atome d'iode réagit avec facilité sur les dérivés métalliques.

Éthanoate de 3-iodo-1-propanol. — Se prépare en faisant réagir le dérivé chloré correspondant sur NaI. Liquide. $D_{13} = 2,112$. Éb. $112-115^{\circ}$ sous 38-40 mm., $207-210^{\circ}$ sous 737 mm.

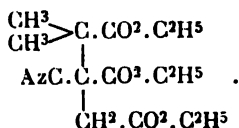
3-nitro-1-propanol. — S'obtient en traitant le 3-iodo-1-propanol par AzO^3Ag .

Éthanoate de 3-nitro-1-propanol. — Se forme par l'action de l'iodoéther correspondant sur AzO^3Az . E. BLAISE.

Nouvelles synthèses à l'aide de l'éther cyanosuccinique;
L. BARTHE (*C. R.*, t. 125, p. 182; 19.7.97). — *Action du bromure de triméthylène.* — Du cyanosuccinate d'éthyle sodé est additionné de bromure de triméthylène, puis chauffé au B.-M. pendant 5 heures au réfrigérant ascendant. L'eau froide sépare une huile brunâtre qu'on reprend par l'éther. On distille ($H = 0^m,075$) et on recueille à 215° un produit huileux, lequel fond à 69° ; c'est le *méthyl-nitrile 3,7, diméthylolate d'éthyle 3,7, nonanedioate d'éthyle* :



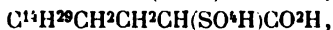
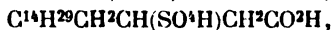
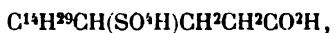
Action de l'éther α -bromo-isobutyrique. — On traite le cyanosuccinate d'éthyle sodé par de l'éther α -bromo-isobutyrique; on chauffe au réfrigérant ascendant pendant 3 heures. On obtient, en procédant comme plus haut, un liquide huileux qui bout à $233-235^{\circ}$ ($H = 0^m,025$); c'est le *diméthylcyanotricarballylate d'éthyle* :



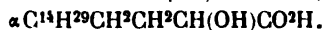
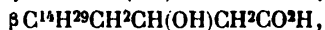
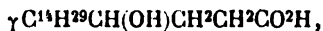
G. ANDRÉ.

Transformation de l'acide oléique en stéarolactone et acide monoxystéarique; DAVID (*C. R.*, t. 125, p. 466; 1.3.97). — L'acide oléique refroidi vers 0° , mélangé à l'acide sulfurique mon-

hydraté en proportions moléculaires, peut former, entre autres produits, les acides sulfoconjugués



qui, par addition d'eau froide, en prenant la précaution d'éviter toute élévation de température, donnent une séparation d'eau acide contenant, à l'état de SO^4H^2 , la moitié environ de l'acide employé dans la réaction et une couche huileuse, composée de 50 0/0 d'un acide sulfo, non décomposé par l'eau froide, et 50 0/0 des acides oxystéariques suivants :



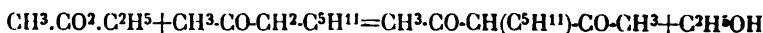
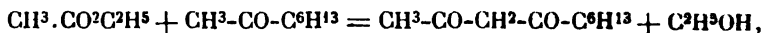
Sont-ce les trois acides qui se forment, ou seulement deux, ou un seul ? On prétend généralement qu'il se forme α et γ ; car la forme γ est seule susceptible d'engendrer la lactone ; et, d'un autre côté, quand on a séparé cette lactone, l'ébullition de la liqueur donne de l'acide monoxystéarique qu'on admet généralement en position α .

Les présentes recherches montrent la migration facile du groupe OH, ce qui fait qu'on peut à volonté obtenir soit la stéarolactone, soit l'acide de Frémy, fondant à 80° . C'est là une question de température. A très basse température, -4° ou -5° , on a de la lactone. En opérant à chaud, c'est le contraire.

Ce procédé est susceptible de devenir industriel et de fournir une forte proportion d'acides gras solides en partant de l'acide oléique.

P. ADAM.

Dérivés mono- et diméthylés de la décanedione-2.4 ; J. KRAMERS (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 14, p. 116). — La condensation de Claisen, appliquée à l'éthanoate d'éthyle et à l'octanone-2, peut s'effectuer suivant les deux équations :



Elle a lieu suivant la première équation ; en effet, la dicétone obtenue possède deux atomes d'hydrogène remplaçables par des alcoyles. — La décanedione est liquide ; F. -6° ; Eb. $180-181^\circ$; $D_{15} = 0,913$. Elle fournit facilement un dérivé cuprique.

La méthyl-3-decanedione-2.4, obtenue par action de CH_3I sur la dicétone sodée, bout à $143-144^\circ$ sous 23 mm. ; $D_{15} = 0,916$. — La diméthyl-3.3-décanedione-2.4, obtenue de même, bout à $142^\circ,5-143^\circ,5$ sous 18 mm. ; $D_{15} = 0,912$. Le dérivé monométhylé est remarquable en ce qu'il précipite directement l'acétate de cuivre, alors que, généralement, cette précipitation n'a lieu, pour les dicétones 2.4-monoalcoylées, qu'en liqueur ammoniacale.

Il semble résulter d'une expérience incomplète que la décomposition des corps précités par les alcalis, s'effectue suivant les deux modes possibles.

E. BLAISE.

Action des alcalis sur les sucres ; C. A. LOBRY de BRUYN et W. Alberda van EKENSTEIN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 257). — Le cas le plus général de cette action est celui dans lequel, sous l'influence de la potasse et de la soude, quatre sucres prennent naissance, dont deux cétozes, facilement détruits par HCl dilué et donnant, avec la résorcine chlorhydrique, la réaction de Selivanoff. — C'est ainsi que le galactose donne du talose et, en outre, deux cétozes nouvelles et cristallisées : le *tagatose*, dont les relations avec le galactose et le talose sont du même ordre que celles du fructose avec le glucose et le mannose (son osazone est identique à celle du galactose) et le ψ -*tagatose*, dont l'osazone diffère de la galactosazone. Enfin, un quatrième sucre réducteur, le *gallose*, sirupeux, prend naissance dans la réaction. La levure est sans action sur les trois nouveaux sucres.

De même, outre le fructose et le mannose, le glucose fournit le ψ -*fructose* et le *glutose*. Ce dernier peut être obtenu directement par action de l'hydrate d'oxyde de plomb sur le fructose et se retrouve dans les mélasses où sa présence est due à l'action transformatrice de la chaux. Le *glutose* n'a pu être obtenu cristallisé. Le ψ -*fructose* et le *glutose* donnent des osazones spéciales ; enfin, le *glutose* semble comparable au *gallose* et le ψ -*fructose* au ψ -*tagatose*.

L'auteur a donné, précédemment (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, t. 15, p. 744 ; voir aussi même recueil, p. 621 et 821), une théorie des transformations des sucres sous l'influence des alcalis ; il se propose de lui donner plus d'extension et se borne à faire remarquer actuellement que la transposition moléculaire indiquée dans cette théorie peut s'effectuer entre divers atomes de carbone de la molécule. Le fructose pourrait ainsi donner naissance à deux cétozes possédant le carbonyle en 3, fournissant la même osazone, mais donnant, par réduction, quatre hexites nouvelles.

E. BLAISE.

Action des alcalis sur les sucres ; C. A. LOBRY de BRUYN et W. Alberda van EKENSTEIN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 262) — *Transformation du galactose.* — On opère sur une solution aqueuse de galactose à 20 0/0, additionnée de potasse (3 0/0 au plus du poids du sucre); on chauffe pendant 3 heures à 70°. On évapore et on laisse cristalliser le galactose. On reprend le sirop par l'alcool méthylique, on évapore et on épuise le résidu à l'acétone. Dans le nouveau sirop obtenu par évaporation de l'acétone et dissous dans l'eau, on détruit le galactose par fermentation et on abandonne à la cristallisation après évaporation.

Le ψ -tagatose cristallise d'abord, puis ensuite, un mélange de ψ -tagatose et de tagatose qu'on sépare par recristallisation dans l'eau. Le galactose reste dans les eaux-mères.

d.-Tagatose. — F. 124°. sol. dans 1,66 p. d'eau 22° — 5^{cc} d'alcool en dissolvent 0,0155 à 22° — $\alpha_D = +1$ (sol. aq. à 1 0/0) et — 2°,6 à 60°. — Ce sucre est détruit par les acides dilués et colore en rouge violet la resorcine chlorhydrique. Son osazone est identique à celle du galactose, ce qui détermine sa constitution. Son pouvoir réducteur (liq. Fehling) est un peu supérieur à celui du galactose.

Par action de KOH étendue, le tagatose donne du galactose. Il se condense avec l'acétone et le corps formé renferme 1 mol. de sucre pour 2 d'acétone; il ne cristallise pas. — On prévoit que, par oxydation, il doit donner l'acide lactique lévogyre, et, par réduction, la dulcité et la talite.

ψ -Tagatose. — F. 156°. 100^{gr} d'eau à 22° en dissolvent 55^{gr},8; solubilité dans l'alcool méthylique : 0,066 pour 5^{cc}, et dans l'al. éthylique : 0,013 pour 5^{cc} à 22° — $\alpha_D = +33^{\circ},4$ (sol. aq. à 2 0/0) et + 35° (sol. aq. à 6 0/0) à 17°; indépendant de la température. Pouvoir réducteur égal à celui du tagatose.

Osazone particulière, f. 140°, plus sol. que la galactosazone; $\alpha_D = +18^{\circ},9$ (sol. méthylalcoolique à 0,5 0/0) et + 21° (sol. acétique).

Par action de la potasse diluée, le ψ -tagatose régénère du galactose. Il donne une combinaison acétonique incrist, $\alpha_D = +45^{\circ}$.

Le tagatose n'est pas fermentescible et le ψ -tagatose fermente avec une extrême lenteur. Les tagatoses sont encore caractérisés comme des cétooses par leur résistance à l'action de l'iode. D'autre part, la transformation en acétate ne donne pas plus de résultats qu'avec le fructose.

Des essais pour la préparation des méthyltagatosides sont restés

infructueux; enfin le ψ -tagatose, chauffé en sol. aq. à 100° pendant 18 h., ne se transforme pas en *tagatose*.

Galtose. — Sirop qu'on obtient encore par action de l'hydrate d'oxyde de Pb sur le galactose (dans ce cas, il n'est accompagné que d'un peu de talose). On sépare partiellement le talose au moyen de la naphthylhydrazine. Osazone crist. F. 182°. α (bec Auer) = + 19. (sol. méthylalc. à 0,5 0/0). Pouvoir réducteur moitié moindre que celui du galactose. $\alpha_p = 0^\circ$. Ce sucre est détruit par HCl dilué et fournit une combinaison acétonique à mol. égales. Traité par les alcalis, il ne donne naissance qu'à des acides; il est oxydé par l'iode, mais en décolore moitié moins que les aldoses.

Les analyses de ce corps ne sont pas irréprochables et sa formule, ni son existence, en tant qu'individu chimique, ne sont établies avec certitude.

d.-Talose. — Ne se forme qu'en petite quantité (8 0/0). On le sépare au moyen de la naphthyl ou de la nitrophénylhydrazine 1.4. L'osazone, traitée par la benzaldéhyde, donne un sirop qui fournit, d'une part, une phénylosazone identique à celle du galactose, et que, d'autre part, les alcalis transforment en galactose.

E. BLAISE.

Action des alcalis sur les sucres; C. A. LOBRY de BRUYN et W. Alberda Van EKENSTEIN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 274).

— *Glucose*. — S'obtient en chauffant le fructose avec de l'hydrate d'oxyde de Pb. On précipite le Pb par l'alcool et l'acide tartrique, filtre, chasse l'alcool et soumet à la fermentation. Tous les sucres sont détruits, sauf le *glucose*.

Présente une analogie presque complète avec le *galtose*; cependant, la glutosazone fond à 165° et $\alpha_p = + 6^\circ$. Ce sucre ne constitue peut être pas une espèce chimique définie.

ψ -*fructose*. — Son existence n'est pas établie d'une manière définitive. Il ne prend naissance que par action des alcalis caustiques (et non de Pb(OH)₂) sur le glucose, le fructose ou le mannose. Il semble donner une osazone spéciale, F. 160°, α (Auer) = - 5°,3 (sol. méthylalc. à 0,5 0/0).

Etude des mélasses. — On y trouve le mannose, provenant de l'action de la chaux sur le glucose, et le glucose qu'on peut isoler en détruisant les autres sucres par fermentation. On dose ce dernier, après fermentation, en déterminant le pouvoir réducteur avant, puis après destruction du glucose par action des acides dilués. Les proportions trouvées varient de 0,65 à 4,8 0/0 et sa présence

explique le désaccord entre le dosage des sucres par la liqueur de Fehling et par fermentation, puisqu'il est réducteur mais non fermentescible. — Cette remarque présente un certain intérêt pour l'industrie de la distillerie.

E. BLAISE.

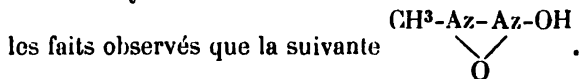
Action de l'eau bouillante sur le fructose; C. A. LOBRY de BRUYN et W. Alberda Van EKENSTEIN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 282). — Les expériences rapportées montrent que l'eau seule ne suffit pas à provoquer la transformation du fructose; il ne se forme pas de mannose et, vraisemblablement, pas de glucose; on constate la présence d'une petite quantité d'acides.

E. BLAISE.

Sur les nitramines aliphatiques; A. P. N. FRANCHIMONT (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 226). — L'action de l'acide azoteux sur la méthylnitramine fournit de l'Az, de l'alcool méthylique, de l'acide azotique et les deux diméthylnitramines isomères. Ces faits peuvent s'expliquer en admettant la formation d'un produit d'addition



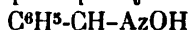
thane, décomposé lui même, d'une part, en AzO² et CH³OH et réagissant, d'autre part, sur la méthylnitramine avec production des diméthylnitramines. La formule CH³.AzH.AzO² explique mieux



L'auteur a reconnu, d'autre part, que toutes les nitramines aliphatiques, neutres ou acides, donnent des matières colorantes lorsqu'on ajoute du zinc à leur solution acétique additionnée de naphtylamine, de phénylènediamine, de diméthylaniline, d'aniline, etc. La coloration, rouge avec les 2 premières amines, est jaune avec l'aniline et verte avec la diméthylaniline; on obtient également ces colorations avec la nitro-urée, mais les nitrosamines ne les donnent pas.

E. BLAISE.

Sur le phénylnitrométhane; A. F. HOLLEMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 356). — L'auteur montre que le phénylnitrométhane



doit répondre à la constitution suivante



; en effet,

lorsqu'on traite son sel de sodium par le chlorure de benzoyle, on

obtient l'acide benzoylbenzhydroxamique

$$\text{C}^6\text{H}^5\text{-CH-Az-O-CO-C}^6\text{H}^5$$

celui-ci se présente encore sous une autre forme qui est facilement soluble dans les alcalis

$$\text{C}^6\text{H}^5\text{-C=Az-O-CO-C}^6\text{H}^5$$

OH

Les expériences de l'auteur ont également porté sur les nitro-phénylnitrométhanés. Le dérivé méta s'obtient par nitration directe tandis que les isomères ortho et para se préparent par action de l'azotite d'argent sur les iodures de nitrobenzyle correspondants.

E. BLAISE.

Sur les acides hydroxamiques nitrosubstitués; A. F. HOLLEMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 184). — Ces corps, préparés par action des chlorures d'acides nitrés sur les acides hydroxamiques, sont identiques à ceux que l'auteur avait obtenus précédemment en faisant réagir les mêmes chlorures sur le phénylnitrométhane sodé ou les dérivés de ce dernier correspondant aux acides hydroxamiques. C'est ainsi qu'on obtient le même produit en traitant le chlorure de p.-nitrobenzyle par l'acide benzhydroxamique ou par le phénylnitrométhane sodé.

E. BLAISE.

Sur les acides nitro- et diméthylnitrobarbiturique; A. F. HOLLEMAN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 162). — La coloration en solution et la conductibilité élevée de ces deux corps tendent à prouver que ce sont des dérivés isonitrosés. L'auteur a cherché à le démontrer par l'action des iodures alcooliques et de l'anhydride acétique, mais sans y réussir.

E. BLAISE.

Méthyl- et diméthylamide de l'acide β-naphtalènesulfonique; L. T. C. SCHEY (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 181). — Ces amides ont été obtenues par action du chlorure β-naphtalènesulfonique sur la méthyl- et la diméthylamine. La méthylamide crist. dans l'alcool F. 107°. La diméthylamide fond à 96°.

E. BLAISE.

Sur l'acide paraxylylacétique ou diméthyl-1.4-phénéthylolique-2: $(\text{CH}^3)^2\text{C}^6\text{H}^3\text{.CH}^2\text{CO}^2\text{H}$; **GUERBET** (*C. R.*, t. 125, p. 34; 5 juillet 1897). — L'auteur, en collaboration avec M. Béhal, a montré que l'ac. campholénique, chauffé avec Br sec, perd H et fournit l'acide diméthyl-1.2-phénéthylolique-1. L'acide campholique, traité de même, donne une petite quantité d'un acide $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$, qui diffère de tous les acides connus de même composition. L'auteur prépare de synthèse l'acide paraxylylacétique afin de voir s'il est identique au précédent : en comparant les propriétés de ces deux

acides, on trouve qu'ils sont différents. L'acide paraxylylacétique se prépare en passant d'abord par l'acétone $(\text{CH}_3)_2\text{C}^6\text{H}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, que l'on obtient en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur le paraxylène en présence de AlCl_3 , avec certaines précautions indiquées dans la note. Cette cétone, qui bout à $224-225^\circ$, est traitée (5 gr.) par un mélange de 5 gr. d'alcool, 15 gr. de sulfhydrate d'ammonique et 2 gr. de soufre, ce qui fournit l'amide paraxylylacétique $(\text{CH}_3)_2\text{C}^6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CO}\cdot\text{AzH}_2$, fondant à 154° . Cette amide, chauffée avec KOH alc., fournit l'acide. Celui-ci crist. en aiguilles prismatiques; f. 128° . La constitution de cet acide a été établie par la formation de l'ac. trimésique asymétrique sous l'influence de KMnO_4 . — L'auteur décrit ensuite les sels de K, Na, Ca, Ba de cet acide, ainsi que ses éthers méthylque et éthylique.

G. ANDRÉ.

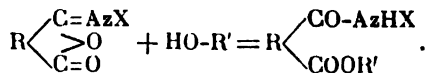
Sur le nitrile p.-chlorobenzoïque; I. Van SCHERPENZEEL (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 113). — Ce nitrile a été obtenu par diazotation de la parachloraniline et action du cyanure cuivreux sur le diazoïque formé. Aig. F. 90° . Éb. 223° sous 750 mm.

E. BLAISE.

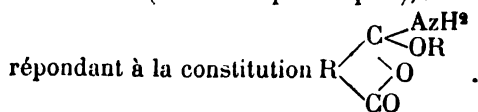
Action de l'acide azotique sur les amides benzoïque, phénylacétique et phénylpropionique; H. I. TAVERNE (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 16, p. 253). — La nitration s'effectue au moyen de l'acide azotique réel, à 0° . La p.-nitrophénylpropanamide, non encore décrite, crist. en aig. F. $174-175^\circ$. La phényléthanamide se nitre également en para, tandis que le groupe AzO^2 se place en ortho dans la benzamide.

E. BLAISE.

Action des alcools sur les iso-imides; P. H. VAN DER MEULEN (*R. tr. ch. P.-B.*, t. 15, p. 323). — Les alcools transforment les iso-imides en éthers d'amido-acides :



On emploie le chlorhydrate de l'iso-imide tel que le fournit l'action du chlorure d'acétyle, ou du perchlorure de phosphore sur l'amido-acide. L'auteur a préparé aussi un certain nombre d'éthers des acides camphoramique, hémipinamique et succinamique. Dans certains cas (ac. α -hémipinamiques), on obtient des éthers isomères



E. BLAISE.

Sur la nitrosométhylidiphénylamine; Ch. CLOEZ (*C. R.*, t. 124, p. 898; 26 avril 1897). — Quand on traite la méthylidiphénylamine par une quantité de nitrite de sodium capable de fournir le dérivé dinitrosé, on n'obtient qu'un dérivé mononitrosé. Celui-ci doit être préparé en présence de HCl concentré et en refroidissant énergiquement les solutions afin d'éviter tout dégagement de vapeurs

nitreuses. Le mononitrosométhylidiphénylamine $\text{AzO} \cdot \text{C}^6\text{H}_5 \text{---} \text{CH}^3 \text{---} \text{Az}$

constitue des lamelles d'un beau vert éclatant, f. 44°, très stables, alors que le chlorhydrate de cette base ne peut se conserver au delà de quelques heures. Une solution de ce dernier sel peut servir à l'obtention de matières colorantes intéressantes. — Pour sulfoner la méthylidiphénylamine, on chauffe, à 160° au bain d'huile, la base récemment distillée avec de l'ac. sulfurique ordinaire. On isole le dérivé sulfoné sous forme de sel de sodium; l'acide lui-même n'a pu être isolé à l'état de pureté. Ce sel de sodium, traité par AzO^2Na , donne un dérivé nitrosé qui peut servir à préparer des couleurs sulfonées.

G. ANDRÉ.

Sur les dérivés cadmiques de l'antipyrine; C. SCHUYTEN (*Bull. de l'Acad. de Belgique*, t. 32, p. 866-882) — L'auteur a préparé les combinaisons de l'antipyrine avec les chlorure, bromure et iodure de cadmium. Il passe en revue les altérations que subissent dans ces composés les caractères analytiques du métal.

M. DELACRE.

Différenciation des alcaloïdes au moyen de leurs précipités microcristallins; VADAM [*Journ. de Ph. et de Ch.* (6), t. 5, p. 100].

— Les douze réactifs décrits n'ont pas la même sensibilité, ni la même façon de fournir le ppté. PtCl_4 , AuCl_3 , $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, FeCy^6K_4 , $\text{Fe}^2\text{Cy}^{12}\text{K}_6$, le réactif de Lepage donnent en général très rapidement un ppté crist. Le réactif de Mayer, celui de Bouchardat donnent un ppté amorphe qui crist. ensuite lentement. Avec l'acide picrique, le réactif de Schultze, les pptés varient beaucoup comme rapidité de crist., suivant les alcaloïdes. Les pptés crist. présentent des formes semblables, quelle qu'ait été la concentration préalable de la liqueur-mère. Toutefois il est une limite de dilution au delà de laquelle la forme crist. n'apparaît plus. Le mémoire se termine par un tableau des réactions des principaux alcaloïdes.

P. ADAM.

Action du tannin sur quelques alcaloïdes; GESCHNER de KONINCK (*C. R.*, t. 124, p. 506; 8.3.97). — On n'obtient aucun ppté en introduisant un peu de tannin sec dans les alcaloïdes liquides. Les expériences ont été faites sur la pyridine, la pipéridine et la nicotine. Dans le cas de la pyridine, si on abandonne la masse sur l'acide sulfurique, elle se concentre en brunissant et donne un résidu visqueux insoluble dans l'eau froide. Avec la pipéridine, la masse sirupeuse, obtenue de la même manière, est soluble dans l'eau. La précipitation ne se fait donc que par les mélanges des dissolutions aqueuses. Le précipité est une combinaison équimoléculaire de tannin et d'alcaloïde (pyridine, pipéridine). La pyridine et la pipéridine peuvent être distinguées l'une de l'autre par une dissolution de tannin. D'abord, la première précipite sans coloration, ce qui n'est pas le cas pour la seconde. La sensibilité de la pyridine au tannin est beaucoup plus grande que celle de la pipéridine.

P. ADAM.

Action du tannin et de l'acide gallique sur les bases quinoïdiques; GESCHNER de KONINCK (*C. R.*, t. 125, p. 37; 5 juillet 1897). — Du tannin pur et sec ajouté à de la *lépidine* $C^{10}H^9Az$ s'y dissout en partie; pas de ppté, pas de coloration ou seulement à la longue, à l'air et à la lumière. L'acide gallique se conduit de même. La *lépidine*, en sol. alc. ou éthérée, additionnée de tannin ou d'ac. gallique, ne donne rien immédiatement; plus tard, il se fait diverses colorations. La *lépidine* pure est précipitée par une solution de tannin dans l'eau. La *quinoléine* et la *quinaldine* se conduisent comme la *lépidine*.

G. ANDRÉ.

Sur l'essence de basilic indigène; DUPONT et GUERLAIN (*C. R.*, t. 124, p. 300; 8.2.97). — L'essence de basilic s'obtient en distillant les feuilles de *Ocimum basilicum*. La plante fraîche fournit 0^{sr},04 0/0 d'essence, la plante séchée, 1^{sr},05 0/0. Elle se présente sous la forme d'un liquide légèrement huileux, jaunâtre, doué d'une odeur particulière, forte et caractéristique. D. à 15° est de 0,9154; sous une épaisseur de 100 millimètres, elle dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière de 7° 40'. Chauffée dans un appareil distillatoire, sous la pression atmosphérique, elle abandonne d'abord une petite quantité d'eau qu'elle tenait en dissolution. Le thermomètre monte ensuite à 190°. Entre 190° et 220° passent les 4/5^e du produit. Ce qui reste dans l'appareil est constitué par une matière visqueuse, colorée en brun, exhalant l'odeur particulière de l'essence. Le liquide distillé se

sépare en deux portions principales, l'une de 195° à 200°, l'autre de 205° à 215°. La première portion contient du *linalol gauche*, la seconde de *l'estragol*.

P. ADAM.

Sur un nouvel hydrate de carbone, la caroubine ; J. EFFRONT (*C. R.*, t. 125, p. 38 ; 5 juillet 1897). — Pour extraire des graines du *ceratonia siliqua*, le nouvel hydrate de carbone, il est préférable de n'employer que l'albumen. On soumet celui-ci à l'action de l'eau chaude ; le sirop épais obtenu est traité par deux fois son volume d'alcool ou d'eau de baryte. L'hydrate de carbone se dépose en longs filaments que l'on purifie en faisant de nouveau regonfler le produit dans l'eau et reprécipitant par l'alcool. La *caroubine* répond à la formule $C^6H^{10}O^5$; elle donne avec l'eau et les alcalis une gelée très visqueuse ; elle se dissout dans HCl froid en donnant un liquide non réducteur et inactif sur la lumière polarisée. Traitée à chaud par AzO^3H , elle donne de l'ac. lévulique et des traces de furfurol seulement quand on la soumet à l'action de la phloroglucine et de l'ac. chlorhydrique (réaction des pentoses). Les acides minéraux dilués et chauds la transforment en une substance fermentescible dextrogyre, réductrice.

La présence de la caroubine peut être décelée dans le seigle et dans l'orge.

G. ANDRÉ.

Sur les fermentations en milieux composés de particules solides ; Th. SCHLESING fils (*C. R.*, t. 125, p. 40 ; 5 juillet 1897). — Dans un milieu composé de particules solides, la fermentation, après avoir crû et décrû, arrive presque à s'éteindre, alors que le milieu est loin encore de l'épuisement et paraît encore favorable. Un brassage, un émiettement réveillent la fermentation qui augmente, diminue, puis s'arrête ; il en est ainsi à chaque brassage. Cette influence favorable du brassage n'est pas due au renouvellement de l'oxygène, lequel est généralement abondant au sein de la masse, bien que celle-ci renferme des espaces étroits, capillaires, manquant d'oxygène, dans lesquels la diffusion de l'air ne se fait pas, ce dernier étant repoussé par les dégagements gazeux du milieu en fermentation : le brassage ouvre une partie de ces espaces capillaires. Les expériences nombreuses exécutées par l'auteur tendent à prouver cependant qu'une aération, même profonde, sans brassage, n'influe pas sur la marche de la fermentation, alors qu'un simple brassage, même sans aération profonde (exercée par l'action du vide suivi immédiatement d'une rentrée d'air), exerce une action manifeste. Dans un milieu dépourvu d'oxygène (fer-

mentation anaérobie), le brassage sans aération peut exalter notablement une fermentation de matières solides.

G. ANDRÉ.

Étude comparée des quotients d'acides et des quotients de fermentation observés pendant la maturation des fruits ; C. GERBER (*C. R.*, t. 124, p. 1160 ; 24 mai 1897). — Il existe deux catégories de quotients respiratoires supérieurs à l'unité. La première est nommée par l'auteur *quotients d'acides*. Ceux-ci sont dus à la présence des acides et se présentent lorsque les fruits contenant des acides se trouvent à une température supérieure à un certain degré (25 à 30° pour les fruits à acides citrique et tartrique, 15° environ pour les fruits à acide malique). La seconde comprend les *quotients de fermentation*, lesquels sont dus à l'insuffisance de la quantité d'air qui parvient aux cellules et à la production de l'alcool qui en est la conséquence. Le quotient de fermentation diffère du quotient d'acide : 1° par l'époque à laquelle on le constate (fin de la maturation au lieu du début pour le quotient d'acides) ; 2° par la température à laquelle il se manifeste (le quotient de fermentation est observable aux basses températures et même à 0°) ; 3° par sa valeur (souvent supérieure à 3 alors que le quotient d'acide est généralement plus petit que 1.5) ; 4° par l'intensité respiratoire correspondante, moins forte dans le cas du quotient de fermentation ; 5° par les modifications qu'il éprouve sous l'influence du sectionnement (diminution légère de valeur dans le cas du quotient de fermentation, élévation considérable du quotient d'acide) ; 6° par les changements chimiques qui se produisent dans les fruits. Quand on observe le quotient de fermentation, les substances sucrées se transforment partiellement en alcools et acides volatils ; quand on observe le quotient d'acides, les acides des fruits se transforment partiellement en hydrates de carbone.

G. ANDRÉ.

Rôle des tannins dans les plantes et plus particulièrement dans les fruits ; C. GERBER (*C. R.*, t. 124, p. 1106 ; 17 mai 1897).

— Les fruits charnus sucrés perdent, en mûrissant, leur tannin (sorbe, nèfle). Buignet admet alors la transformation du tannin en matière sucrée, tandis que Chatin pense que la destruction des matières tannoïdes se fait par oxydation complète : il y a dégagement de CO² pendant le blettissement, aux dépens de l'oxygène de l'air. Les expériences de l'auteur ont porté sur les fruits de *Diospyros kaki*, dépourvus d'acides et riches en tannin. Les fruits charnus

sucrés, contenant des tannins, respirent, quelle que soit la température, en dégageant moins de CO_2 qu'ils n'absorbent d'oxygène tant qu'il reste des tannins. Lorsque celui-ci a disparu, la pectine se produit et, par son gonflement, empêche l'oxygène d'arriver jusqu'aux cellules. A température suffisamment basse, le quotient respiratoire reste encore plus petit que l'unité, mais, à plus haute température, les cellules empruntent l'énergie qui leur manque à la fermentation alcoolique des matières sucrées; CO_2 qui en résulte s'ajoute à celui de la respiration ordinaire et donne un quotient plus grand que 1. Les tannins empêchent donc les transformations pectiques de se produire dans les fruits et s'opposent à la fermentation de leurs matières sucrées. Dans les *kakis*, le tannin disparaît sans que le sucre ait sensiblement diminué et il se dégage une quantité de CO_2 inférieure à la quantité d'oxygène absorbé. La disparition du tannin semble se faire par oxydation complète sans donner naissance à des hydrates de carbone.

G. ANDRÉ.

Sur l'oxydation et la casse des vins; V. MARTINAND (*C. R.*, t. 124, p. 512; 8 mars 1897). — L'auteur a déjà montré que l'oxydation du moût et du vin s'effectue par l'intermédiaire d'une diastase oxydante que l'on rencontre dans les raisins, le moût de vin, le vin nouveau, le vin vieux, le vin tourné. Ces phénomènes d'oxydation peuvent se produire en l'absence de cette diastase, dans des conditions particulières d'acidité du vin. Du vin mis à 25° à l'étuve, acide au tournesol, mais neutre à l'hélianthine, donne rapidement les réactions des vins vieux ou altérés par une oxydation trop énergique. Une addition de *laccase* de M. Bertrand accélère ces réactions, mais ne les accentue pas sensiblement. Ces phénomènes semblent liés à la présence d'une matière soluble dans l'éther ayant les propriétés des tannins : on ne retrouve plus, après oxydation, cette substance dans la plupart des vins, ou, tout au moins, en quantité notable.

G. ANDRÉ.

L'argon et l'azote dans le sang; P. REGNARD et Th. SCHLESING fils (*C. R.*, t. 124, p. 302; 8.2.97). — Des expériences faites sur le sang du cheval, il résulte : 1° Le rapport de Ar : Az dans le gaz extrait est le même (2 0/0) que le rapport des solubilités respectives de Ar et Az déterminées directement sur le sang et sur le sérum; 2° on trouve dans le sang deux fois plus d'Ar, comme on sait depuis longtemps qu'on trouve deux fois plus d'Az, que ne l'indiquerait la solubilité déterminée directement.

P. ADAM.

Recherches sur la coagulation du sang chez les oiseaux. Préparation d'un plasma pur et stable par centrifugation du sang d'oiseau ; C. DELEZENNE (*Arch. de physiol.*, 1897, p. 347).

— M. Delezenne a montré que le sang des oiseaux, recueilli directement dans les vaisseaux, à l'abri des corps étrangers et particulièrement du contact des tissus, ne se coagule qu'avec une extrême lenteur. On peut utiliser cette propriété du sang d'oiseau pour préparer un plasma pur et stable. Il suffit de soumettre à l'action de la centrifuge, le sang d'oiseau, recueilli avec les précautions nécessaires, pour obtenir un plasma séparé des éléments figurés producteurs du fibrine-ferment et ne contenant pas de fibrine-ferment, par conséquent, un plasma stable.

Une canule salivaire très propre, bouillie et flambée, est introduite dans la carotide ou l'axillaire d'un oiseau (dinde, oie, canard) et le sang est reçu dans les éprouvettes de la machine à centrifuger de Runne ; ces éprouvettes ont été lavées à grande eau, bouillies dans l'eau distillée, séchées et tenues à l'abri des poussières de l'air. On centrifuge trente minutes ; on décante le plasma ; on centrifuge de nouveau 1/2 heure, on procède à une nouvelle décantation et à une nouvelle centrifugation, etc. Finalement, on obtient, au bout de 2 heures au plus, un plasma dans lequel l'examen microscopique ne permet plus de déceler la présence d'éléments figurés. — Un tel plasma peut être conservé pendant dix, douze jours et plus sans coaguler ; ce n'est que plus tard qu'apparaissent lentement les filaments fibrineux.

M. ARTHUS.

Observation concernant la température de congélation du lait. Réponse à MM. Bordas et Génin ; J. WINTER (*C. R.*, t. 124, p. 777 ; 5.4.97). — L'auteur croit que les différences d'abaissement du point de congélation (0°,55 Winter et 0°,52 Bordas et Génin) sont liées aux constantes thermométriques. L'auteur se défend de vouloir substituer la cryoscopie du lait à son analyse chimique ; il pense cependant que l'indication cryoscopique est difficile à tourner par la fraude ; celle-ci, mal faite, devant être nécessairement accusée par le thermomètre. Il faudrait que des additions frauduleuses fussent exécutées avec une remarquable précision pour ne pas altérer un degré cryoscopique aussi étroitement endigué.

G. ANDRÉ.

Sur la non-identité des lipases d'origine différente ; HANRIOT (*C. R.*, t. 124, p. 778 ; 5 avril 1897). — La lipase que l'on trouve dans le sang est différente de celle du pancréas. Pour le dé-

montrer, on prépare deux solutions, l'une de sérum, l'autre de suc pancréatique de chien, telles que toutes deux neutralisent dans le même temps un même excès de carbonate de sodium en présence de monobutyryne. On abandonne ces solutions, exactement neutralisées, pendant vingt minutes, puis on détermine les quantités d'acide butyrique formé; il y en a environ deux fois plus avec le sérum qu'avec le suc pancréatique. La sérolipase agit donc encore énergiquement en milieu acide, alors que le pancréatolipase a son action ralentie. De plus, si on prépare deux solutions, de même activité à 15°, l'une de suc pancréatique, l'autre de sérum, on constate que l'activité de ces solutions devient différente dès que la température s'élève, la solution de sérum devenant la plus active. — L'auteur a constaté, en outre, l'identité des lipases du sang d'anguille et du sang de cheval; la première existe en quantité beaucoup plus grande. L'activité de la lipase du sang de cheval augmente avec l'alcalinité, on en conclut que les plus faibles variations de l'alcalinité du sang, augmentant l'activité des ferments, font varier les phénomènes de désassimilation et que l'injection de bicarbonates alcalins agit, non seulement dans le tube intestinal sur les ferments digestifs, mais aussi dans le sang, sur les phénomènes de désassimilation.

G. ANDRÉ.

Sur la durée de l'activité des ferments oxydants des champignons en solution dans la glycérine; Em. BOURQUELOT (*C. R. Soc. de biol.*, 1897, p. 454). — Si l'on fait une macération de *lactarius velutinus* (champignons d'automne) dans la glycérine : 250 gr. de champignons macérant 1 heure dans 850 gr. de glycérine, et si on filtre, on obtient une liqueur qui conserve d'une année à l'autre ses propriétés oxydantes et qui, par suite, peut être un précieux réactif.

ARTHUS.

Sur divers liquides contenus dans des vases antiques; BERTHELOT (*C. R.*, t. 124, p. 1125; 24 mai 1897). — L'auteur a analysé le contenu d'un flacon de verre trouvé dans les environs de Reims et appartenant probablement à l'époque gallo-romaine. Ce flacon renfermait un liquide aqueux surmonté d'une matière grasse en partie fluidifiée. La portion solide de la matière grasse était constituée par un mélange d'acides gras libres et d'un corps gras neutre. La portion liquide de la matière grasse, plus abondante, visqueuse, douée d'une odeur rance prononcée, soluble dans l'alcool, consistait en acide oléique partiellement oxydé. Le liquide aqueux se compose d'eaux d'infiltration provenant du terrain où le

vase (demeuré ouvert) était enfoui. Il contient une certaine proportion de corps gras neutres non altérés et de la glycérine ; en outre, le liquide aqueux renfermait une petite quantité de chlorures et d'azotates.

G. ANDRÉ.

Outils et armes de l'âge de cuivre pur en Egypte : procédés de fabrication. Nouvelles recherches ; BERTHELOT (*C. R.*, t. 124, p. 1119 ; 24 mai 1897). — L'auteur a examiné divers objets remontant aux âges les plus anciens de l'Empire égyptien : 1° une cupule constituée par du cuivre métallique, en grande partie transformé en protoxyde, sans arsenic ni autres métaux. Un enduit vert qui le recouvre contient Cl, CO² et du cuivre (atakamite et carbonate de cuivre) ; 2° une hache plate, rouge, dure, compacte, ne renfermant que du cuivre pur ; 3° une aiguille cylindrique de 80 millim. de long ; 4° un ciseau ; 5° une aiguille canaliculée ; 6° divers objets en forme de lames de longueur variable, tous objets ne contenant que du cuivre avec ou sans traces d'arsenic.

Sur un nouveau mode d'obtention du parfum des fleurs ; Jacques PASSY (*C. R.*, t. 124, p. 783 ; 5 avril 1897). — Les fleurs sont complètement immergées dans l'eau ; à mesure que celle-ci se charge du parfum, on la remplace par de nouvelle. Pour prolonger la vie de la fleur, il suffit de remplacer l'eau pure par une solution saline de même pouvoir osmotique que le liquide aqueux imprégnant les tissus de la plante. Pour isoler le parfum, on épuisera ensuite l'eau par l'éther.

G. ANDRÉ.

Sur la dénaturation de l'alcool ; Ernest BARILLOT (*C. R.*, t. 124, p. 1163 ; 24 mai 1897). — L'auteur montre que le procédé qui consiste à dénaturer les alcools par les huiles d'acétone (obtenues par calcination de l'acétate de chaux), procédé employé en Suisse, est illusoire, parce que si on précipite les acétones supérieures par le bisulfite de sodium et qu'on filtre pour séparer la combinaison bisulfiteuse, on peut, par distillation fractionnée, régénérer 70 0/0 d'alcool bon pour la consommation.

G. ANDRÉ.

Recherches sur la coloration des verres par la pénétration directe des métaux ou sels métalliques ; Léon LÉMAL (*C. R.*, t. 124, p. 1097 ; 17 mai 1897). — Si l'on applique sur un verre un sel d'argent et qu'on élève la température vers 500°, le verre, refroidi et débarrassé par un lavage de l'excès de sel, est coloré en jaune. La coloration peut aller du jaune paille au jaune orangé

rouge, selon la composition du verre employé. La coloration, pour un même temps d'exposition à la chaleur, est proportionnelle à la quantité de sel d'argent mise en contact avec le verre et la pénétration est d'autant plus profonde que la température est soutenue pendant un temps plus long ; les verres ainsi colorés présentent les phénomènes du dichroïsme. Les verres colorés dans la masse, sauf ceux colorés en rose par l'oxyde de manganèse, se laissent pénétrer comme les verres blancs. L'or, le cuivre, le fer donnent des phénomènes de pénétration et de coloration analogues à ceux produits par l'argent.

Essai des ustensiles en aluminium ; BALLAND (*C. R.*, t. 124, p. 1313 ; 8 juin 1897). — Les ustensiles en aluminium en usage dans l'armée sont, les uns au titre de 99 à 99,5 0/0 d'aluminium pur, les autres à un titre plus faible pouvant renfermer 2 à 3 0/0 de cuivre. Pour faire l'essai de ces divers alliages, l'auteur dissout, dans le premier cas, un poids connu (0^{gr},5) du métal dans un mél. de 50 cc. d'eau + 10 cc. HCl pur. Le silicium, le carbone, le cuivre ne sont pas attaqués. On filtre, lave et pèse ce résidu. Le fer et l'aluminium dissous sont séparés et dosés par les procédés connus. Dans le second cas, on attaque 0^{gr},5 de métal par un mélange de 50 cc. d'eau + 5 cc. HCl ; le cuivre n'est pas dissous. Sur un autre échantillon, on examine s'il y a, mélangé au cuivre, du silicium et du carbone. A cet effet, on dissout le cuivre dans l'acide nitrique ; le silicium et le carbone demeurent inattaqués. G. ANDRÉ.

Recherches sur l'état où se trouvent dans les fontes et aciers les éléments autres que le carbone ; Ad. CARNOT et GOUTAL (*C. R.*, t. 125, p. 148 ; 19.7.97). — L'emploi de réactifs appropriés permet de dissoudre la masse ferreuse sans attaquer les éléments étrangers ; on détermine ensuite la composition exacte du résidu insoluble. — *Silicium*. On attaque par HCl étendu dans un courant de CO². Le résidu, recueilli sur filtre, est desséché. On en sépare facilement, par l'action du barreau aimanté, une poudre noire très altérable. Cette poudre contient, avec un peu de graphite, du siliciure de fer FeSi. — *Soufre*. L'attaque du métal se fait par le chlorure cuivrique neutre ou faiblement acide ; le soufre reste dans le résidu. Les auteurs montrent que les fontes sulfureuses, quand elles sont en même temps manganésées, renferment la combinaison MnS de préférence au composé FeS ; sous l'influence du sel cuivrique, le sulfure de manganèse est transformé en chlorure de manganèse et sulfure de cuivre. — *Phosphore*. L'attaque

effectuée par le chlorure double de cuivre et de potassium neutre laisse le phosphore insoluble sous forme de phosphure de fer Fe^3P mêlé parfois à un peu de phosphure de manganèse. — *Arsenic*. Ce métalloïde reste insoluble quand on attaque le métal par HCl faible à l'abri de l'air ; il est à l'état libre. G. ANDRÉ.

Recherches sur l'état où se trouvent, dans les fontes et aciers, les éléments autres que le carbone ; Ad. CARNOT et GOUTAL (C. R., t. 125, p. 213 ; 26.7.97). — Le *manganèse*, quand il est en faible proportion dans une fonte, peut s'y trouver entièrement sous forme de sulfure ou de siliciure. Quand il est en plus forte proportion, les dissolvants du fer le font disparaître ; on ne peut plus alors savoir s'il est en combinaison ou en dissolution dans le fer en excès. Le *cuivre* reste à l'état inattaqué quand on dissout la fonte dans HCl faible à l'abri de l'air ; le *nickel*, dans ces conditions, ne se dissout que partiellement, le reste demeure à l'état métallique. Les aciers à 2,5 0/0 de *chrome*, traités par HCl dilué et froid à l'abri de l'air, s'attaquent facilement quand ils sont très carburés ; ils résistent bien, au contraire, s'ils ne le sont que faiblement. Le chrome se trouve vraisemblablement dans les aciers à l'état de carbures de chrome et de fer. Le *titane* n'est pas combiné et laisse dissoudre entièrement le fer du ferro-titane sans s'attaquer lui-même. Si on attaque un acier au *tungstène* par HCl étendu, il reste un résidu composé de fer et de tungstène Fe^3Tu . Le *molybdène*, dans les mêmes conditions, laisse un résidu Mo^3Fe^3 ,

G. ANDRÉ.

Sur l'emploi des sels cuivriques pour préparer le dosage de divers éléments dans les fontes et les aciers ; Ad. CARNOT et GOUTAL (C. R., t. 125, p. 75 ; 12.7.97). — *Dosage du carbone*. — Les auteurs facilitent l'attaque de la fonte, au moyen d'une solution de chlorure double de cuivre et de potassium acidulée par HCl , en chauffant vers 90-95° dans un courant de CO^2 et disposant, avant l'essai, un disque de platine à l'intérieur du flacon d'attaque. Le courant de CO^2 brasse la masse, le platine agit comme élément de pile et facilite beaucoup la dissolution du métal.

Dosage du soufre. — Le soufre se trouve tout entier dans le résidu insoluble de l'attaque précédente (sulfure de fer et surtout sulfure de cuivre). On l'oxyde par le brome et on dose l'ac. sulfurique comme d'ordinaire.

Dosage du phosphore. — On attaque le métal, en solution neutre, par le chlorure de cuivre et de potassium, comme plus

haut. Le résidu insoluble est oxydé par l'acide azotique et le brome auxquels on ajoute un peu d'ac. chromique. On traite ensuite par le molybdate.

Dosage du chromc. — Celui-ci reste à l'état insoluble dans le traitement précédent. On attaque le résidu lavé et calciné par du peroxyde de sodium.

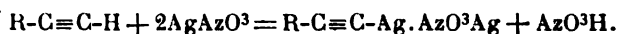
Dosage du tungstène et du titane. — Ces deux métaux existent également dans la partie insoluble du traitement par le chlorure cuivrique, même si celui-ci est acide. Le résidu calciné est privé de SiO_2 par HF, attaqué par un mélange d'azotate et de carbonate de potassium et repris par l'eau. L'acide tungstique ainsi dissous est précipité à l'état de tungstate mercurieux. L'acide titanique, resté insoluble, est fondu avec du bisulfate de potassium. La solution aqueuse, contenant du sulfate ferrique, est réduite par SO_2 , additionnée d'acétate de sodium et portée à l'ébullition : l'acide titanique précipité est recueilli, calciné et pesé. G. ANDRÉ.

Sur le dosage de la chaux, de l'alumine et du fer dans les phosphates minéraux ; L. LINDET (*C. R.*, t. 125, p. 246 ; 26.7.97). — La séparation de l'acide phosphorique des bases précédentes s'effectue d'ordinaire en précipitant cet acide à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien en présence d'un excès de citrate ammonique qui retient les bases en dissolution. Pour séparer ensuite ces divers oxydes, il faut détruire l'acide citrique. L'auteur propose, à cet effet, l'emploi de la réaction indiquée récemment par M. Villiers, c'est-à-dire l'oxydation des matières organiques par l'acide nitrique en présence d'un sel de manganèse. On opère, dans le cas actuel, en saturant la liqueur ammoniacale, séparée du phosphate magnésien, par de l'ac. nitrique pur, ajoutant 0^{gr},50 de sulfate ou de nitrate de manganèse et 50 gr. AzO^3H ; on chauffe doucement en réajoutant AzO^3H chaque fois que se ralentit l'attaque : on détruit ainsi la totalité de l'ac. citrique. Le chlorure de vanadium VaOCl_3 peut remplacer avantageusement les sels de manganèse. Une fois l'ac. citrique détruit, on sépare les bases par les méthodes usuelles.

G. ANDRÉ.

Sur un procédé de dosage de l'acétylène applicable aux carbures de la forme $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$; CHAVASTELON (*C. R.*, t. 125, p. 245 ; 26.7.97). — L'auteur a établi récemment que l'acétylène, mis au contact d'une solution de nitrate d'argent en excès, donnait $\text{C}^2\text{H}^2 + 3\text{AgAzO}^3 = \text{C}^2\text{Ag}^2 \cdot \text{AzO}^3\text{Ag} + 2\text{AzO}^3\text{H}$. Si on met en présence un excès de la solution argentique et l'acétylène, soit seul,

soit mélangé à d'autres gaz ne réagissant pas sur AgAzO^3 et non acides, du poids de AzO^3H mis en liberté on déduira facilement le poids ou le volume de C^2H^2 entré en réaction. L'expérience s'exécute au moyen de l'eudiomètre à absorption de Raoult, et le procédé est applicable aux carbures de la forme $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$, pour lesquels on a



G. ANDRÉ.

BIBLIOGRAPHIE.

Chimie des matières colorantes artificielles; par A. SEYEWETZ, chef des travaux à l'Ecole de chimie industrielle de Lyon, et P. SISLEY, chimiste-coloriste. Chez Masson et C^{ie}, éditeurs.

CINQUIÈME FASCICULE : *Matières colorantes dérivées de la quino-
léine et de l'acridine; matières colorantes thiazoliques et thioben-
zényles; matières colorantes non classées*: Noir d'aniline;
matières colorantes renfermant du soufre (genre cachou de Laval);
couleurs dérivées de la coumarine; cérulignone et ses dérivés; gallo-
flavine; canarine; orcéine; lakmoïde; francéines; violets de mor-
phine et de codéine obtenus par l'action de l'acide nitreux sur les
phénols; colorants obtenus par oxydation des phénols et amido-
phénols. — *Additions*. — *Tables des matières*. — Pages 657 à
822 6 fr.

Ce fascicule termine l'ouvrage.

La *Chimie des matières colorantes artificielles* forme un volume
grand in-8° de 822 pages. Prix 30 fr.



8 4561

RETURN **CHEMISTRY LIBRARY**
TO → 100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1	2	3
~~1~~	2- ~~5~~ HR	USE
4		

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

JUL 1 1980

U.C. BERKELEY LIBRARIES



C035588343

B

QD

1

S6

S



